

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**TESIS DOCTORAL**

**Desarrollo de una nueva herramienta para la validación de  
datos de equilibrios de fases.  
Su efecto en la simulación de procesos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Luis Jesús Fernández Suárez**

DIRECTORES

**Juan Ortega Saavedra**  
**Arturo Romero Salvador**

Madrid, 2018

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**DESARROLLO DE UNA NUEVA HERRAMIENTA PARA LA  
VALIDACIÓN DE DATOS DE EQUILIBRIOS DE FASES.  
SU EFECTO EN LA SIMULACIÓN DE PROCESOS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR PRESENTADA POR**

**Luis Jesús Fernández Suárez**

Directores:  
Dr. Juan Ortega Saavedra  
Dr. Arturo Romero Salvador

Madrid, Abril 2017





Juan Ortega Saavedra y Arturo Romero Salvador, Catedráticos de Ingeniería Química de la Universidades de Las Palmas de Gran Canaria y Complutense de Madrid, respectivamente,

AUTORIZAN: la presentación de la Memoria por compendio de artículos titulada: **“DESARROLLO DE UNA NUEVA HERRAMIENTA PARA LA VALIDACIÓN DE DATOS DE EQUILIBRIOS DE FASES. SU EFECTO EN LA SIMULACIÓN DE PROCESOS”** presentada por Don Luís Jesús Fernández Suárez para optar al grado de Doctor por la Universidad Complutense de Madrid. El trabajo de investigación ha sido realizado bajo nuestra dirección en los laboratorios de las mencionadas Universidades.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmamos el presente a once de Marzo de dos mil diecisiete.

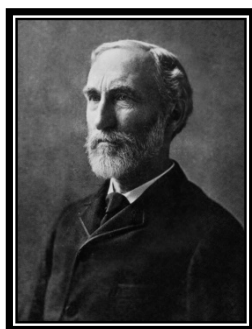
Vº Bº de Directores de Tesis

Prof. Dr. Juan Ortega Saavedra

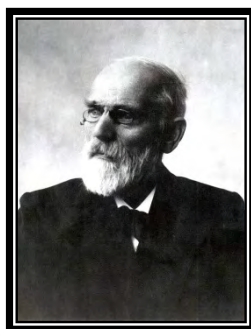
Prof. Dr. Arturo Romero Salvador



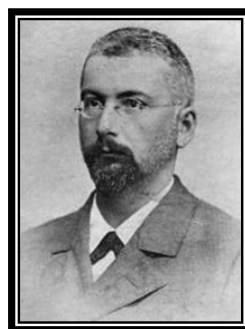
*Los autores de esta Memoria de Tesis Doctoral y de la labor de investigación realizada,  
dedican esta realización a las personas que, de forma altruista y vocacional,  
han consagrado sus vidas a la generación y transmisión de conocimientos,  
especialmente a científicos relevantes que han impulsado  
la Termodinámica aplicada a la Ingeniería Química*



J. W. Gibbs



J. D. van der Waals



M. Margules



J. M. Prausnitz



J. Wisniak



J. Van Laar



H. C. Van Ness



K. Pitzer



## AGRADECIMIENTOS

*Son muchas las personas que han participado, directa o indirectamente en el proceso de elaboración de esta tesis doctoral, a todas las cuales les quiero mostrar mi agradecimiento. No obstante, hay varios nombres que, por su relevancia, me parece indispensable resaltar. Por eso, quisiera presentar mi más sincera gratitud:*

*Al Dr. Juan Ortega Saavedra, director de esta tesis doctoral, mi profesor, mentor, compañero y amigo, a quien le debo la oportunidad de desarrollar mi vocación investigadora. Su excelencia profesional, su voluntad personal y su erudición son los referentes a seguir para el resto de mi vida. Sin su esfuerzo y trabajo continuo, esta tesis doctoral nunca hubiera existido.*

*Al Dr. Arturo Romero Salvador, director de esta tesis y referente nacional en el campo de la Ingeniería Química, por su continua colaboración y auxilio en el desarrollo de mi etapa predoctoral, fruto del cual es este documento.*

*Al Dr. Jaime Wisniak, por su activa participación en el desarrollo del test de consistencia que se presenta en esta tesis doctoral y por enriquecer mi entusiasmo con su experiencia.*

*A la Dra. Aurora Santos López, por la ayuda prestada, y a todos los miembros del grupo de investigación INPROQUIMA de la UCM, por su constante y valiosa colaboración.*

*A todos los miembros del Grupos de Ingeniería Térmica de la ULPGC, mis compañeros, por su respaldo y colaboración durante la elaboración de este trabajo de tesis doctoral. Muy especialmente, a Raul y Adriel, por soportar mis disertaciones sobre consistencia termodinámica.*

*A mi novia Muriel, por su amor y comprensión. Por ser mi apoyo y por mantenerme a flote en los momentos que daba todo por perdido.*

*A mi madre Cándida, cuyo esfuerzo y trabajo han sido los pilares de mi educación, y que me ha acompañado a cada paso hasta llegar aquí. A mis abuelos, Teresa y Francisco.*

*Al Ministerio de Economía y Competitividad, por la financiación recibida para la realización de la investigación de esta Tesis Doctoral, mediante la ayuda para la contratación de Formación de Personal Investigador (BES-2013-064018).*

*A todos los investigadores que han proporcionado los datos necesarios para desarrollar los cálculos recogidos en las publicaciones y en esta memoria.*



## ÍNDICE

Índice.....	1
Resumen/Abstract.....	4
 <b>CAPÍTULO 1. RELEVANCIA DE LA INVESTIGACIÓN REALIZADA.</b>	 5
1. Introducción.....	7
1.1. El equilibrio de fases en la Ingeniería Química.....	8
1.1.1. <i>¿Constituyen los test de consistencia una exigencia de diseño para el ingeniero químico?</i> .....	10
1.2. Justificación de la investigación realizada.....	11
1.3. Antecedentes del grupo de investigación y de la temática de trabajo.....	13
 <b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS Y ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO</b>	 17
2. Objetivos de la investigación y organización de la Memoria de Tesis Doctoral.....	19
2.1. Objetivos Científicos.....	19
2.2. Estructura de la investigación realizada.....	21
2.3. Publicaciones derivadas de este trabajo de investigación.....	23
2.4. Organización de la memoria de Tesis Doctoral.....	26
 <b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN</b>	 27
3. Descripción del capítulo.....	29
 <b>BLOQUE I. LOS TEST DE CONSISTENCIA</b>	
3.1. Antecedentes de los test de consistencia, su análisis. Primeros artículos.....	29
3.1.1. <i>Descripción y objetivos del artículo 1</i> .....	30
3.1.2. <i>Artículo 1</i> .....	31
3.1.3. <i>Descripción y objetivos de los artículos 2 y 3</i> .....	41
3.1.4. <i>Artículo 2</i> .....	42
3.1.5. <i>Artículo 3</i> .....	48
3.2. Discusión y conclusiones del contenido del bloque I.....	51
 <b>BLOQUE II. MODELIZACIÓN</b>	
3.3. Tratamientos de datos multipropiedad y optimización multiobjetivo.....	52
3.3.1. <i>El modelo multiparamétrico utilizado en esta investigación</i> .....	52
3.3.2. <i>Metodología del procedimiento de modelización</i> .....	57
3.3.2.1. <i>Descripción y objetivos del artículo 4</i> .....	63
3.3.2.2. <i>Artículo 4</i> .....	64
3.3.2.3. <i>Conclusiones del artículo 4</i> .....	74
3.3.3. <i>Extensión del modelo a sistemas multicomponentes</i> .....	74
3.3.3.1. <i>Desarrollo matemático del modelo para n-componentes</i> .....	74
3.3.3.2. <i>Descripción y objetivos del artículo 5</i> .....	76
3.3.3.3. <i>Artículo 5</i> .....	77



3.3.3.4. Conclusiones del artículo 5.....	82
3.3.4. El empleo del modelo en diversos equilibrios de fases.....	82
3.3.4.1. Aplicación a ELV con un componente no volátil.....	82
3.3.4.2. Aplicación a sistemas homogéneos en equilibrio sólido-líquido.....	84
3.4. Discusión y conclusiones del contenido del bloque II.....	86

### BLOQUE III. NUEVO TEST DE CONSISTENCIA DE DATOS

3.5. Análisis de datos de sistemas binarios de compuestos volátiles en ELV y ELLV.....	87
3.5.1. Descripción y objetivos del artículo 6.....	87
3.5.2. Artículo 6.....	90
3.5.3. Conclusiones del artículo 6.....	146
3.6. Extensión del método/test de consistencia a sistemas multicomponentes de compuestos volátiles en ELV y ELLV.....	146
3.6.1. Descripción y objetivos del artículo 7.....	147
3.6.2. Artículo 7.....	149
3.6.3. Conclusiones del artículo 7.....	204
3.7. Generalización del método para su aplicación a cualquier tipo de equilibrio de fases. Análisis de ELL, ESL y ELV con un compuesto no volátil.....	204
3.7.1. Descripción y objetivos del artículo 8.....	205
3.7.2. Artículo 8.....	207
3.7.3. Conclusiones del artículo 8.....	244
3.8. Discusión y conclusiones del contenido del bloque III.....	245

### CAPÍTULO 4. INFLUENCIA DEL TEST DESARROLLADO EN LA SIMULACIÓN DE EQUIPOS DE RECTIFICACIÓN

4.1. Presentación del capítulo.....	247
4.2. Caso 1: Separación de la solución metanol + agua.....	249
4.2.1. Análisis termodinámico de datos .....	251
4.2.2. Simulación de un proceso de separación. Condiciones iniciales.....	253
4.2.3. Resultados de la simulación del proceso de separación.....	253
4.3. Caso 2: Separación de la solución hexano + 1-hexeno.....	256
4.3.1. Análisis termodinámico de datos.....	256
4.3.2. Simulación de un proceso de separación. Condiciones iniciales.....	258
4.3.3. Resultados de la simulación del proceso de separación.....	258
4.4. Caso 3: Separación de la solución etanoato de etilo + etanol.....	260
4.4.1. Análisis termodinámico de datos.....	260
4.4.2. Simulación de un proceso de separación. Condiciones iniciales.....	262
4.4.3. Resultados de la simulación del proceso de separación.....	264
4.5. Conclusiones al capítulo.....	266

### CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

267

5.1. Discusión y conclusiones.....	269
5.2. Sobre futuras investigaciones.....	275

## CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA 277

6. Bibliografía mencionada.....	279
---------------------------------	-----

## ANEXO A. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE CONSISTENCIA PROPUESTO A LAS APORTACIONES DE ELV DE LOS CENTROS DE INVESTIGACIÓN ESPAÑOLES 315

A.1. Valoración de aportaciones de Centros de investigación españoles a la investigación de equilibrio entre fases.....	317
<i>A.1.1. Análisis de la investigación realizada en España sobre equilibrios líquido-vapor.....</i>	317
A.2. Equilibrios líquido-vapor realizados por investigadores de la Universidad Complutense de Madrid (UCM).....	321
<i>A.2.1. Análisis crítico de la consistencia termodinámica de los datos publicados por investigadores de la Universidad Complutense de Madrid.....</i>	322
A.3. Equilibrios líquido-vapor publicados por investigadores de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.....	325
<i>A.3.1. Análisis crítico de la consistencia termodinámica de los datos publicados por investigadores de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.....</i>	326
A.4. Equilibrios líquido-vapor publicados por investigadores de la Universidad de Valencia (UV).....	330
<i>A.4.1. Análisis crítico de la consistencia termodinámica de los datos publicados por investigadores de la Universidad de Valencia.....</i>	332
A.5. Equilibrios líquido-vapor publicados por investigadores de la Universidad de Valladolid (UVA).....	336
<i>A.5.1. Análisis crítico de la consistencia termodinámica de los datos publicados por investigadores de la Universidad de Valladolid.....</i>	337
A.6. Equilibrios líquido-vapor publicados por investigadores de la Universidad de Zaragoza (UZA).....	342
<i>A.6.1. Análisis crítico de la consistencia termodinámica de los datos publicados por investigadores de la Universidad de Zaragoza.....</i>	343
A.7. Comentarios finales sobre la aplicación realizada.....	346
A.8. Referencias mencionadas en este anexo.....	347

## ANEXO B. RELACIONES TERMODINÁMICAS 353

## ANEXO C. NOMENCLATURA 357

## RESUMEN

*El trabajo realizado que conforma esta investigación, recogida en la presente memoria, es una nueva propuesta para evaluar la calidad de los datos obtenidos en situaciones de equilibrio de fases. Está basada en la resolución rigurosa de la ecuación de Gibbs-Duhem, dando lugar a dos formas independientes de comprobación denominadas forma-integral y forma-diferencial. La temática se abordó con un estudio exhaustivo de antecedentes, con un análisis crítico de los principales procedimientos propuestos en la literatura. Se concluye que los métodos actuales, algunos de los cuales no se formulan con la rigurosidad termodinámica necesaria, no ofrecen una garantía sobre la calidad de los datos, dando lugar, en muchos casos, a valoraciones contradictorias. Para evaluar la naturaleza de los valores de equilibrio entre fases (líquido-vapor, líquido-líquido-vapor, líquido-líquido y sólido-líquido), se generan unos parámetros específicos que permiten una valoración global del conjunto, y también de manera individual, punto-a-punto. Se establecen límites numéricos para dichos parámetros y para los diferentes casos de equilibrio. Se generan previamente unos sistemas “hipotéticos” en los que se inducen errores conocidos de las diferentes variables que caracterizan los equilibrios. Establecida la metodología, esta se aplica a una base de datos generada para este trabajo, utilizando más de quinientos sistemas, con el fin de verificar su consistencia termodinámica, dependiendo de los casos de equilibrio de fases, realizando una comparativa de los resultados obtenidos con el nuevo método y otros que se consideraron usuales en esta temática.*

*El método propuesto resulta riguroso, garantizando que los datos validados puedan ser empleados en cálculos posteriores, principalmente en el diseño de unidades de proceso. Con su aplicación puede evitarse la utilización de varios de los métodos clásicos, algunos de los cuales producen resultados incoherentes, a pesar de calificar de “consistente” un sistema. Una recomendación importante de la metodología propuesta se refiere a la modelización, ya que los resultados finales dependen de la adecuada elección del modelo y del procedimiento de correlación de datos. En la memoria se presentan ejemplos valorando la repercusión del modelo y del procedimiento en el diseño final de una operación de destilación.*

## ABSTRACT

*The work carried out that forms this investigation, collected in the present document, is a new proposed method to evaluate the quality of experimental data of phase equilibria. This method is based on the rigorous solution of the Gibbs-Duhem equation, resulting in two independent forms to validate the data: the integral-form and the differential-form. The initial approach to this problem is developed by a critical analysis of the most used consistency tests in the literature. The main conclusion of this study is that the available methods do not offer enough guaranty about the quality of the data, producing incoherent values in some cases, especially when some of these methods are not formulated with enough thermodynamic rigor. In order to evaluate the data related to phase equilibria (vapor-liquid, liquid-liquid-vapor, liquid-liquid and solid-liquid) a set of specific parameters are generated, which allow both, a global and a point-to-point verification. Numerical bounds are established to these parameters, depending of the type of phase equilibria. Several “hypothetical” systems are previously generated with known errors in the value of the variable characterizing the phase equilibria. Once the method is correctly established, it is applied to a database created specifically for this work to evaluate the thermodynamically consistency of each included system. It comprises more than five hundred systems of different type of phase equilibria. When it is available, others consistency tests detailed in the literature have been used to make a comparison with the new method.*

*The proposed method is rigorous, granting that data are suitable to be used in other calculations, mainly those related with the design of process units. This new test avoids the use of any other consistency method, which produce incoherent results, even when they considered a system “consistent”. An important recommendation from the proposed method is related with the modelling of the experimental info, because the results depend on the selected model and the performance of a correct parameter fitting. In this dissertation, some examples of the effect of the model on the design process of a distillation column are presented.*

# **CAPÍTULO 1**

## **RELEVANCIA DE LA INVESTIGACIÓN REALIZADA**

*“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood.  
Now is the time to understand more, so that we may fear less”*

**Maria Salomea Skłodowska-Curie**



## 1. Introducción

La investigación es una acción inherente a la condición humana que emana de la curiosidad innata de la especie y el anhelo por conocer y dominar todo lo que nos rodea. La *investigación científica* responde a una necesidad práctica: comprender nuestro entorno es fundamental para adaptarnos a él, permitiéndonos incluso modificarlo, con la intención de, entre otras cosas, aumentar nuestras opciones de supervivencia, e incluso, nuestra calidad de vida. El arte de utilizar el conocimiento científico para producir elementos tecnológicos útiles para la vida humana, es ingeniería. Si ahora nos dirigimos a un terreno más específico como la Ingeniería Química, tenemos que tener en cuenta que los procesos industriales tratan/procesan la materia, efectuando en muchos casos cambios de estado, necesitando de principios de la Química o la Fisicoquímica.

El avance del conocimiento científico puede realizarse, bien de forma teórica y/o con práctica experimental. La primera existe solo en el ámbito de la mente humana, utilizando la capacidad intelectual, y apoyada de herramientas matemáticas habitualmente, para proponer ciertas hipótesis. Esta rama es de vital importancia, ya que permite verificar de manera precisa algún descubrimiento, incluso antes de ser demostrado en la práctica. La investigación experimental se centra en reproducir y cuantificar fenómenos de cualquier naturaleza bajo un entorno de condiciones controladas. Se emplean instrumentos y métodos de la mejor precisión para lograr información de calidad. Con el empleo de las matemáticas, es importante resaltar la vertiente empírica, que nos aproxima al comportamiento real de los fenómenos, salvo por el error derivado de la propia medición. En la práctica del científico, las dos ramas citadas están interrelacionadas; así, conceptos teóricos que hayan sido contrastados pueden ser utilizados como herramientas para verificar la validez de una experimentación. Con estos comentarios iniciales nos introducimos lentamente en la temática de esta investigación que, aunque con un enfoque más *teórico*, se basa en una realidad *experimental* que conduce finalmente a la mejora de *procesos industriales*.

Destacar que con estos comentarios, para algunos de naturaleza más filosófica que científica, que la experimentación necesaria conlleva la aparición de múltiples fuentes de error. Dada la importancia de la investigación y su fuerte repercusión en la generación de tecnología, es necesario contrastar y verificar toda la información que se produce en el laboratorio. Las Ciencias han desarrollado, con mayor o menor rigor,

herramientas de validación, que componen un “test” o “examen” de la información experimental. El trabajo de investigación recogido en esta Memoria de Tesis Doctoral trata sobre el desarrollo de un nuevo método, denominado “test” en la temática que se incluye, que es de utilización en una rama de la ciencia con gran impacto dentro del ámbito de la ingeniería química: la *Termodinámica del Equilibrio entre Fases*.

### 1.1. El equilibrio de fases en Ingeniería Química

La experimentación, la modelización y los procesos computacionales de los *equilibrios de fases* ha sido uno de los problemas más decisivos y relevantes en el campo de la ingeniería química. Hasta tal extremo, que puede decirse, sin equivocarnos demasiado, que en ese terreno se han desarrollado por ingenieros químicos numerosos métodos experimentales y computacionales que superan al de otras temáticas o materias de investigación en esa área de ingeniería. En el esquema de la **Figura 1.1** se recoge una información que relaciona algunas operaciones unitarias fundamentales en la ingeniería química con el/los correspondientes equilibrios de fases.

OPERACIONES UNITARIAS	TIPOS DE EQUILIBRIO DE FASES
ABSORCIÓN	ELV, EGL
ADSORCIÓN	ELV, EGL
DESTILACIÓN / RECTIFICACIÓN	ELV
DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA	ELV, ELL
DESTILACIÓN EXTRACTIVA	ELV, ELLV
DESTILACIÓN REACTIVA	ELV
EVAPORACIÓN / SECADO	ELV, ESL, EGS, EGL
EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO	ELL
EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO	ESL
EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	EGL, ESL
MEZCLADO / DISOLUCIÓN	ELL, ESL
PRECIPITACIÓN / CRISTALIZACIÓN	ESL, ELV
OTRAS...	

**Figura 1.1.** Relación entre ciertas operaciones de ingeniería química y equilibrios entre fases

Concretamente, los procesos de separación, tales como la destilación, la adsorción, la extracción, etc., continúan siendo las operaciones más usuales y que suponen un mayor coste en el total de una planta química. En cualquiera de los casos, es trascendental conocer la distribución exacta de los componentes en situaciones de equilibrio de fases, ya que esta información es crucial para el diseño de planta y para el

análisis del proceso. Generalmente, es usual que un ingeniero de diseño no conozca con exactitud la complejidad que supone interpretar correctamente las medidas que se realizan para definir los equilibrios y la teoría termodinámica que le acompaña, esto se agudiza en el caso de sistemas multicomponentes. En este sentido, existe una tendencia de las grandes empresas a dejar ese asunto a estudiosos especialistas (investigadores) en el terreno de equilibrios de fases para lograr unas buenas medidas e interpretación de las mismas. A pesar de ello, los conjuntos de datos correspondientes a multitud de sistemas no son adecuados para su empleo en diseño de unidades de proceso, por lo que “enfrentarnos” a este hecho supone un importante reto con el que se pretende contribuir con la labor realizada. El trabajo de los investigadores se centra fundamentalmente en la obtención de valores reales; sin embargo, la experiencia nos demuestra la existencia de una considerable cantidad de datos en la literatura que son de baja calidad. La cuestión entonces es como verificar que datos son de baja, de alta o de calidad razonable. En este sentido se proponen varios métodos basados en el análisis de las muestras, de los equipos, de los métodos, de las habilidades de los experimentalistas, y otros. Para evadir, o dejar a un lado, el factor humano, es conveniente realizar, en la experimentación del equilibrio, una evaluación mediante la denominada “*consistencia termodinámica de datos*” en conformidad con las normas de la Termodinámica.

El problema sobre la aplicación de la consistencia termodinámica surge porque, en las determinaciones experimentales, se miden más variables de las necesarias para definir el estado del sistema en estudio. Es decir, aceptando la regla de las fases (*grados de libertad* = *componentes* - *fases* + 2) con ella se establece el número de variables independientes que pueden ser medidas. Así, un sistema binario en dos fases presenta dos grados de libertad; sin embargo, en la experimentación práctica se consiguen valores de cuatro variables ( $p, T, x, y$ ), aunque una, normalmente  $p$  o  $T$ , se fije según se trabaje de forma isobárica o isotérmica, pero que también es controlada por la dinámica de la experimentación. Por tanto, la consecución de estas variables hacen que el sistema resulte sobredimensionado, debiendo chequearse si el conjunto cumplen con las reglas o relaciones termodinámicas. Entre las distintas relaciones que deben ser satisfechas, la más relevante es la conocida ecuación de Gibbs-Duhem, cuya forma general es:

$$sdT - vdp + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \quad (1.1)$$



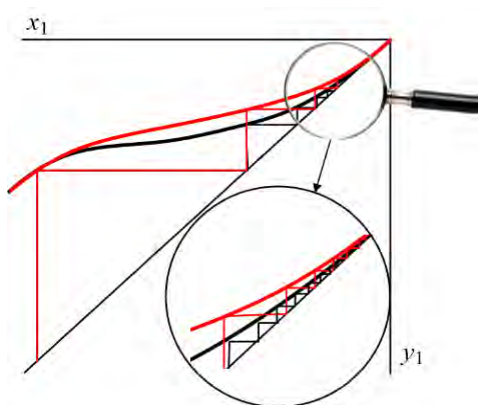
la cual también puede expresarse con las denominadas propiedades de exceso,

$$s^E dT - v^E dp + RT \sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0, \text{ o bien: } \frac{h^E}{RT^2} dT - \frac{v^E}{RT} dp + \sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (1.2)$$

Los datos correctos para las variables que caracterizan a los equilibrios, incluyendo los coeficientes de actividad, deben satisfacer la ecuación Gibbs-Duhem. La afirmación contraria no es necesariamente cierta.

### 1.1.1. *¿Constituyen los test de consistencia una exigencia de diseño para el ingeniero químico?*

Para el ingeniero químico es vital la información disponible sobre los equilibrios de fases necesarios para el diseño del proceso en el que trabaja. En general, el diseño de operaciones de diferente naturaleza, como separaciones, sistemas reactivos, ciclos de potencia, etc, se realiza en base al conocimiento adquirido sobre los equilibrios de fases, tanto de compuestos puros como de disoluciones, según el caso. Si bien el más conocido en el campo de la ingeniería química es el de la destilación, y por tanto imprescindible el conocimiento de datos de equilibrios líquido-vapor precisos (obtenidos siempre en laboratorio), existen otras operaciones importantes, como se detalla en la **Figura 1.1**, que necesitan utilizar los datos de los equilibrios de las fases que entran en juego. Los métodos teóricos existentes no aciertan actualmente, en la mayoría de los casos, a reproducir ciertas situaciones complejas que se producen en multitud de estudios, como la presencia de azeótropos o puntos eutécticos, la existencia



**Figura 1.2.** Etapas de separación resueltas con dos curvas de equilibrio

de no-volátiles en los equilibrios líquido-vapor, etc. En todos los casos el trabajo experimental de laboratorio es fundamental, pero, *¿quién o qué garantiza la calidad de esa experimentación?* esta es la cuestión que debe abordarse.

Un ejemplo muy recurrente en la destilación es la presencia de un azeótropo situado en composiciones extremas, donde distintos investigadores dan resultados muy similares, ver **Figura 1.2**, y que son testados positivamente por los métodos clásicos conocidos, pero dando lugar a una simulación o diseño bastante diferenciado, lo que produce un número de etapas de separación que

distorsiona totalmente (en lo económico y en aspectos científico-técnicos) el proyecto que se pretende. No es fácil en estos casos valorar el origen del/los error/es que provocan la diferencia que se muestra, porque puede ser experimental, de naturaleza correlativa, o incluso, del método de valoración de datos (test de consistencia) por su escasa rigurosidad.

La experimentación de laboratorio es compleja y los resultados están condicionados por errores de diferente naturaleza, unos cuantificables y otros no. Incluso algunos son sistemáticos que se generan y aumentan de forma progresiva a lo largo del trabajo experimental; como en la mayoría de casos, aparecen también los aleatorios. Además, como ya se ha comentado, la experimentación en equilibrio de fases da lugar a medidas de un número de variables superior a las establecidas de manera independiente; lo cual genera mayor número de errores, incrementando la posibilidad de distorsionar la información final. Esto obliga también a que todos los datos de equilibrio de fases sean comprobados mediante procedimientos adecuados.

Otra razón adicional de esta necesidad se refiere a la modelización, ya que, no siempre la información experimental es suficiente para caracterizar correctamente el comportamiento de las disoluciones. Los métodos establecidos en literatura para la modelización son de carácter general y no recogen la especificidad asociada a los equilibrios de fases. Por ello, es conveniente disponer de un procedimiento objetivo que proporcione información sobre la capacidad de un modelo para reproducir una serie de datos. Existen además otras razones, algunas no menos importantes, que deben alertar sobre la exigencia planteada. Resumiendo, se establece que los test de consistencia termodinámica deben cumplir, para su empleo en diseño ingenieriles, la función de verificar los datos experimentales de equilibrio entre fases y los modelos empleados para representarlos. Esta comprobación es necesaria para garantizar que las operaciones de simulación (y por consiguiente, diseños, dimensionados, análisis, etc) de los procesos químicos den resultados coherentes con lo que se observan en los equipos reales. De esta forma, se busca ahorrar costes añadidos procedentes de errores de cálculo.

## **1.2. Justificación de la investigación realizada**

Del análisis detallado de los antecedentes de los numerosos métodos propuestos por diferentes autores sobre los test de consistencia, surge la investigación que se ha realizado. Parece claro que, por el momento, no se ha logrado proporcionar una

respuesta totalmente satisfactoria, desde la perspectiva de la Termodinámica y de la Ingeniería Química, a esta problemática (ver **Wisniak y col. 1997**). El motivo no es único sino una consecuencia de varios factores:

**1) Dificultades inherentes al problema.** *La comprobación de la calidad de los datos requiere su verificación con una ecuación independiente de las utilizadas en la experimentación (lo cual no tendría sentido). Se recurre a la ecuación diferencial de Gibbs-Duhem, ecs. (1.1,1.2), cuyo cumplimiento es condición necesaria y suficiente para la consistencia. La resolución de dicha ecuación diferencial usando series de datos discretos es posible mediante dos vías: la primera, emplear un procedimiento de diferenciación numérica, que introduce un grado de error de magnitud superior a la incertidumbre de los datos; la segunda, modelar los datos usando una ecuación adecuada y luego resolver Gibbs-Duhem con dicha ecuación. En cualquier caso, el método elegido para verificar la consistencia termodinámica influye significativamente en los resultados del test.*

**2) Modelización de los datos experimentales.** *En los test de consistencia que requieren un modelo, la elección y parametrización del mismo constituye una etapa fundamental del procedimiento de verificación, pero la modelización de datos de los equilibrios entre fases no es trivial, ya que no todas las ecuaciones son adecuadas. Por ejemplo, la ecuación de Wilson no representa adecuadamente los equilibrios líquido-líquido (ELL), y NRTL no reproduce la mayor parte de los equilibrios líquido-líquido-vapor (ELLV). El empleo de estos modelos en el análisis datos con estos equilibrios no es adecuado (**Marcilla y col., 2007**).*

*Una vez elegido el mejor modelo, es necesario dar valor numérico a los parámetros que los definen (mediante un procedimiento de paramete-fitting). La metodología empleada para ello debe ser tal que garantice que la ecuación resultante represente adecuadamente el comportamiento de la disolución tratada. Por ello, es conveniente incluir tanta información experimental como se disponga (**Ortega y col., 2010**) en el procedimiento de correlación. Esto implica resolver un problema multiobjetivo complejo, lo que debe realizarse adecuadamente.*

**3) Evaluación de la inconsistencia.** *Una vez resuelta la ecuación de Gibbs-Duhem, se valora en cuanto se desvían los datos experimentales respecto a su correcta resolución, debiendo comprobarse si esas desviaciones son o no aceptables. Para este análisis es necesario establecer límites (en la mayor parte de los test de consistencia se fijan de forma arbitraria), atendiendo a observaciones experimentales en el mejor de los casos.*

Para que un test de consistencia sea adecuado debe dar respuesta a estos tres items, y de manera conveniente, estableciendo un procedimiento de cálculo riguroso, empleando modelos adecuados y siempre valorando los límites de consistencia que son

admisibles desde la perspectiva de la aplicabilidad a procesos de ingeniería química.

El trabajo de investigación realizado para elaborar esta Tesis Doctoral se basa en la propuesta de un método de evaluación de la consistencia que resuelva las dificultades señaladas antes. La nueva herramienta debe resultar útil, tanto para valorar una determinada experimentación como para elegir los datos y modelos más adecuados para fundamentar la simulación de un determinado proceso químico. Esta labor supone el siguiente paso en el trabajo de investigación de nuestro grupo, basada en la experimentación y modelado de datos de equilibrio entre fases y de procesos de mezclado. Las contribuciones previas realizadas en esos campos han sido imprescindibles para abordar la labor planteada para esta investigación.

### **1.3. Antecedentes del grupo de investigación y de la temática de trabajo**

La investigación que ha conducido a la elaboración de esta *Tesis Doctoral*, ha sido desarrollada íntegramente en el seno del ***Grupo de Ingeniería Térmica e Instrumentación*** de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, en estrecha colaboración con el grupo ***INPROQUIMA***, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid.

La experiencia del ***Grupo de Ingeniería Térmica e Instrumentación*** en el campo de la termodinámica de fluidos y del equilibrio entre fases está avalada por decenas de publicaciones. Se han realizado importantes aportaciones, tanto en el ámbito experimental, uno de los más densos con la publicación de miles de valores inéditos, como en el teórico. En este último destaca la propuesta de un modelo de correlación propio, con estudios y desarrollo de técnicas multiobjetivo, reparametrización de ciertos modelos y métodos teóricos y otros. Los sistemas estudiados por el grupo incluyen una gran variedad de familias de compuestos químicos incluyendo: ésteres, alcoholes, alcanos, compuestos aromáticos, derivados halogenados, líquidos y sólidos iónicos, ácidos orgánicos, aminoácidos, azúcares y otros.

Durante años, el estudio del equilibrio líquido-vapor y de propiedades de disoluciones fue, sin lugar a dudas, la materia principal de los objetivos del grupo. No obstante, recientemente y sin perder de vista lo anterior, se ha puesto un considerable y fructuoso empeño en el estudio de equilibrios líquido-líquido, e incluso sólido-líquido. Esta ampliación del espectro de trabajo se debe a dos causas fundamentales: La necesidad de disponer de datos, obtenidos en diferentes condiciones, para generar

modelos termodinámicos completos y particularmente la creciente demanda de datos de equilibrio en fases condensadas por parte de la industria.

Toda la información obtenida resulta necesaria para las labores de optimización, simulación y diseño de procesos. A continuación se destacan algunas de las aportaciones más relevantes del grupo referidas a la modelización matemática, con el fin de representar, de la forma más exacta posible, el comportamiento de los sistemas fluidos estudiados y su repercusión en el diseño de ciertos procesos de separación. Considérese que la presente investigación (expuesta en el presente documento) no se hubiese desarrollado, si no fuera por el denso estudio de las técnicas modelización de propiedades termodinámicas realizado por este grupo de trabajo. Importante mención también a los avances realizados en equipamiento de laboratorio, con el fin de producir datos de mayor precisión y eliminar en lo posible errores humanos, llevando a cabo la automatización del muestreo de información. Aunque aparentemente estos objetivos no tengan relación directa con la investigación abordada, ambas persiguen lo mismo y son, por necesidad, complementarias.

Especial desarrollo tiene la línea de investigación dedica al estudio de propiedades medidas como consecuencia de los procesos de mezclado, junto a los de equilibrios de fases, especialmente equilibrio líquido-vapor, de sistemas formados por esteres alquílicos con diferentes solventes orgánicos. Esta investigación se inició en la etapa inicial del grupo (años ochenta), con la idea de conocer mejor las disoluciones que forman la base del biodiesel, y aun hoy en día se continúa llevando a cabo. Algunos de los trabajos más relevantes, que incluyen estudios de disoluciones, son: con alcanoles (**Ortega, 1985; Susial y col, 1989; Ortega y col., 1990; Ortega y Susial, 1993; Ortega y Galván, 1995; Ortega y col., 2003**), con derivados halogenados (**Ortega y col., 1987; Ortega y col., 1988; Ortega, 1989; Ortega y col., 2007; Ortega y col., 2008**) y con alcanos (**Ortega, 1992, Ortega y col., 1999; Ortega y col, 2007; Pérez y col, 2012; Ríos y col., 2014**), entre otros. Cuantitativamente, el grupo de Ingeniería Térmica e Instrumentación de la Universidad de Las Palmas, es el que más contribuciones han aportado a la bibliografía internacional sobre los sistemas mencionados. Las publicaciones actuales relacionadas con esos combustibles hacen referencia al empleo de distintos esteres de alquilo (hasta butanoatos) y distintos alcanoles (hasta butanol). Es decir, el interés de los estudios de ésteres en solución es

notable, ya que, además de su presencia en ciertos combustibles sintéticos, forman parte de algunos procesos industriales, incluso como reactivos o como aditivos en industrias alimentarias, integrados con compuestos orgánicos diferentes. Otra de las líneas de investigación auxiliar en el colectivo está relacionada con la utilización de líquidos iónicos en ciertos procesos de separación, tal como la extracción líquido-líquido, e incluye estudios sobre propiedades de disoluciones (**Ortega y col., 2007; Vreekamp y col., 2011**) y de equilibrios de fase (**Espiau y col., 2011**).

En la modelización es necesario mencionar aquí los principales trabajos, habiéndose publicado el desarrollo de un modelo propuesto por nuestro grupo, y que se emplea en este trabajo. Si bien los inicios del modelo se realizaron por **Ortega (1985)** y por **Ortega y Alcalde (1992)**, la formulación con una mayor base científica se realizó por **Pacheco y Ortega (2001)**, conduciendo a su empleo en la modelización de propiedades de disoluciones. La extensión al modelado multipropiedad se realizó en **Ortega y Espiau (2003)**. Durante los años subsiguientes se empleó en correlacionar numerosos sistemas, hasta que en **Ortega y col. (2010)**, se presentó como una herramienta para la optimización multipropiedad y se formalizó una versión más extendida del modelo. Las modificaciones posteriores condujeron a su empleo en la correlación de equilibrio líquido-líquido, **Espiau y col. (2011)**. Estos últimos trabajos son el punto de partida de la labor realizada sobre modelización en este trabajo.

Como antecedente del procedimiento que se describe y aplica en esta Memoria de Tesis, es necesario comentar aquí un artículo publicado a finales de los ochenta, **Ortega y col. (1987)**, donde se sembró la idea inicial aplicada a casos de equilibrio líquido-vapor. En aquel momento se desarrolló una expresión para permitir la correlación directa de los datos de equilibrio líquido-vapor. Dicha expresión, se revierte en este trabajo para ser complemento de un metodología de consistencia termodinámica, que dado un modelo y una serie de datos experimentales, permite verificar la calidad de dichos datos.

Los lectores avanzados en el área de la Termodinámica de disoluciones conocen la existencia de, unos pocos métodos, o test de consistencia, que han sido propuestos desde principios del siglo pasado. Aunque en un capítulo posterior se expone con mayor grado de detalle el estado actual de esta temática, parece necesario mencionar desde ahora a los principales autores cuyo trabajo proporcionaron las bases de esta

investigación. Los métodos que mencionamos a continuación han sido utilizados en los trabajos indicados antes para chequear la calidad de datos de equilibrios líquido-vapor. No siempre fueron aplicados todos los métodos en la mayoría de los trabajos, sino específicamente uno o dos de ellos en cada caso. Precisamente, con la experiencia conseguida durante años en los trabajos de equilibrio líquido-vapor hemos adquirido conocimientos y capacidad suficiente como para abordar la temática propuesta y establecer una nueva metodología de resolución que consideramos más rigurosa de la problemática que aquí se ha planteado. En la publicación realizada por **Ortega y col. (1987)**, hace treinta años, se inició un ensayo con un método para testear datos reales. No obstante, la falta de procedimientos computacionales adecuados hizo que, a lo largo de los años en trabajos del grupo, se utilizaran métodos clásicos para verificar la consistencia de datos, que se comentan. Como primeros antecedentes mencionar los trabajos de **Herington (1944)** y **Redlich y Kister (1948)**, publicados casi al mismo tiempo, donde se propone el método conocido como el test de áreas. Sin devaluar la labor realizada por otros autores, las contribuciones más importantes sobre consistencia termodinámica, desde los citados trabajos hasta la publicación del test de **Kojima y col. (1990)**, se deben a **Hendrich C. Van Ness**. Sus publicaciones sobre la temática son numerosas (**Van Ness, 1959; Van Ness et al., 1973; Van Ness, 1995;...**). Destacar las contribuciones de miembros de la Universidad de Nihon (**Kojima y col., 1990; Kuriharay col., 2004**) que incorporan la aplicación de múltiples test de consistencia, lo que parece contrarrestar las carencias de cada uno de ellos considerados individualmente. Finalmente, nombrar las aportaciones de profesor Jaime Wisniak, que incluye tanto la crítica y revisión de métodos establecidos (**Wisniak, 1994; Wisniak y col., 1997**) como la propuesta de un nuevo procedimiento **Wisniak (1993)**. De uno de sus trabajos, **Wisniak y col. (1997)**, se deduce la importancia que tiene la comprobación termodinámica de la calidad de los datos de equilibrio, así como la necesidad de perfeccionar las técnicas utilizadas para verificar dichos datos.



# **CAPÍTULO 2**

## **OBJETIVOS Y ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO**

*“One of the principal objects of theoretical research is to find the point of view  
from which the subject appears in the greatest simplicity”*

**Josiah Williard Gibbs**





## 2. Objetivos de la investigación y organización de la Memoria de Tesis Doctoral

### 2.1. Objetivos Científicos

Los antecedentes del colectivo de investigación, del cual se han indicado en el capítulo anterior algunos aspectos, junto con la necesidad de mejorar las técnicas metodológicas de la consistencia termodinámica y la importancia de valorar los datos experimentales, motivaron la realización de este trabajo de investigación, y por ende, de este documento de Tesis Doctoral. En base a ello, se debe declararse como objetivo principal:

- Establecer un *test/método de consistencia termodinámica* para evaluar la calidad de datos experimentales de equilibrio de fases, que cumpla con las siguientes exigencias:
  - ★ **Generalidad:** *Qué el procedimiento establecido debe ser aplicable a los diferentes casos de equilibrio de fases y también para sistemas de cualquier número de compuestos.*
  - ★ **Coherencia:** *Los cálculos implicados en el método/test, únicamente utilizarán los mismos modelos y datos que se emplean en las diversas etapas del tratamiento de datos (es decir, modelo para la función de energía de Gibbs, presiones de vapor, coeficientes de virial, etc...).*
  - ★ **Objetividad:** *Deben emplearse criterios estadísticos objetivos como referencia de comparación, eliminando la toma decisiones basados en criterios subjetivos.*
  - ★ **Rigurosidad:** *Todas las variables independientes deben ser verificadas mediante relaciones convenientes.*
  - ★ **Funcionalidad:** *Debe elaborarse una herramienta práctica, que no requiera excesivo esfuerzo de cómputo y proporcione resultados claros, sin estar sujetas a interpretaciones contradictorias. Un hecho relevante es que, además, debe proporcionar información sobre el origen de los errores de diferente naturaleza.*

Adicionalmente, la consecución de esta labor global requiere también del cumplimiento de una serie de objetivos particulares, que permite definir las etapas del trabajo y fijan los límites al desarrollo del mismo. Con esta idea y los objetivos reflejados arriba, puede plantearse un proyecto muy dirigido y con las siguientes etapas u objetivos particulares.

- I. Análisis crítico de los tests de consistencia disponibles en la literatura. Para encaminar el trabajo proyectado resulta imprescindible conocer con detalle lo realizado hasta el momento actual, es decir, los antecedentes de la temática que se pretende. En primer lugar, porque la herramienta a desarrollar en esta investigación podría, al menos a priori, basarse en alguna de los métodos existentes o en una combinación de ellos. Esta sería una resolución rápida y cómoda, que puede proporcionarse, siempre y cuando se cumplieran los objetivos establecidos. En caso contrario, el análisis de antecedentes permite recoger aquellos aspectos que se consideran positivos de cada test de consistencia e identificar las causas por las que resulta inadecuado. Este conocimiento será de un *gran valor* para la formulación de un nuevo método de comprobación.
- II. Mejora en las herramientas de modelización multipropiedad. El desarrollo continuado, que se realiza por parte del grupo de investigación, sobre el modelo que se emplea en esta investigación, también conlleva ciertos avances que se muestran en esta memoria de Tesis. La disponibilidad de una ecuación adecuada para modelar los datos es fundamental para que los resultados del test sean útiles. De hecho, la adecuación del modelo debe ser evaluado durante el procedimiento, a fin de cumplir el principio de **coherencia**, enunciado anteriormente. Esto obliga a realizar dicha tarea sin excusa alguna, estando tres de los artículos que aquí se presentan dedicados a mejorar y ampliar la aplicabilidad del modelo elegido.
- III. Desarrollo de un nuevo método/test de consistencia termodinámica. Esto implica, tanto la formalización de las relaciones matemáticas que definen el test como del procedimiento seguido para desarrollar los cálculos y la metodología seguida para fijar los límites de consistencia de ciertos parámetros. Todo ello, atendiendo a las características fijadas en el objetivo.
- IV. Estudio del fenómeno de la inconsistencia termodinámica y su relación con las técnicas experimentales. La inherencia del error experimental es bien conocida en el seno de la comunidad científica. No obstante, para dotar al procedimiento de **rigurosidad** y **funcionalidad** es imprescindible

profundizar cuanto sea posible en las causas de la inconsistencia y sus efectos sobre los datos experimentales. Con dicha información, se establecen patrones de comportamiento, incluso del propio test, que permiten localizar, al menos de forma aproximada, el origen del/los error/es que muestran los resultados de la aplicación del método.

- V. Evaluación de la metodología. Para analizar la utilidad del test de consistencia se aplica a una base de datos generada, y previamente modelizada, con una doble finalidad: 1) Comprobar el desempeño del test, valorando la consecución de las cualidades que se requieren para su empleo. Para ello, se utilizan varios métodos de consistencia ya establecidos, y que van a servir de referente en la comparación. 2) Comparar los resultados proporcionados por el test propuesto y los de referencia, con el fin de comprobar las ventajas e inconvenientes de los diferentes métodos.
- VI. Valorar la repercusión del test de consistencia en la simulación de operaciones de rectificación. Este objetivo es importante, ya que da lugar a otra tarea adicional en la utilización de los test de consistencia termodinámica. Simplemente, se trata de comprobar, a través de una simulación de un proceso para el que vaya a emplearse los datos de equilibrio, si existe una diferencia significativa sobre los cálculos/resultados utilizando series de datos de equilibrio entre fases que hayan sido verificados o rechazados por el método propuesto. Para ello, se realizan comparaciones basadas en el diseño de equipos, por ejemplo, de varias columnas de rectificación usando, en el caso de equilibrio líquido-vapor, diferentes conjuntos de datos publicados previamente valorados con la metodología de consistencia propuesta. Se trata de analizar la repercusión, o no, en la **funcionalidad** del método, retirándolo del ámbito de trabajo del laboratorio e introducirlo en el de la Industria Química.

## 2.2. Estructura de la investigación realizada

Para cumplir los objetivos enumerados en la sección anterior, la investigación se realizó durante varios años con una secuencia de actuaciones que se exponen en esta sección. Se plantearon tres grandes “bloques”, recogiendo en cada uno de ellos una

temática bien diferenciada, pero siempre interrelacionadas entre ellas. La organización de dichos bloques se ilustra en el esquema gráfico de la **Figura 2.1**, concretándose seguidamente cada uno de ellos.

BLOQUE I. LOS TEST DE CONSISTENCIA	BLOQUE II. MODELIZACIÓN
<p>Revisión y análisis de los test de consistencia. (Artículo 1).</p> <p>Propuesta de un procedimiento combinado de test de consistencia para realizar la valoración de datos de ELV (Artículo 2).</p> <p>Análisis de la aplicación a un caso particular del procedimiento combinado. (Artículo 3)</p>	<p>Optimización multiobjetivo en sistemas con varios equilibrios de fase. (Artículo 4)</p> <p>Extensión del modelo a sistemas multicomponentes. (Artículo 5).</p> <p>Utilización del modelo para representar otros tipos de equilibrio</p>
BLOQUE III. NUEVO TEST DE CONSISTENCIA DE DATOS	<p>Desarrollo de un nuevo test de consistencia para sistemas binarios de compuestos volátiles en ELV y ELLV. (Artículo 6).</p> <p>Extensión del test de consistencia a sistemas multicomponentes de compuestos volátiles en ELV y ELLV (Artículo 7).</p> <p>Generalización del procedimiento para su aplicación a cualquier tipo de equilibrio entre fases. Análisis de ELL, ESL y ELV con un compuesto no volátil (Artículo 8)</p>

**Figura 2.1.** Esquema representando las operaciones llevadas a cabo en la investigación

En el bloque I se realiza un análisis de los test de consistencia ya publicados por otros autores, con énfasis en aquellos que son utilizados con más frecuencia por los investigadores en el área. De dicho estudio se obtuvo una exhaustiva información de los diferentes métodos, tanto de forma individual como de una combinación de ellos que cumplan las condiciones citadas. Este bloque cubre el *objetivo particular I*.

El bloque II recoge las tareas proyectadas para resolver el *objetivo particular II*, dedicadas casi exclusivamente a la modelización termodinámico-matemática. Aquí se recogen las aplicaciones concretadas que se han llevado a cabo en el modelo, y en el procedimiento propuesto por nuestro grupo, con extensiones útiles a sistemas complejos. Una de las cuestiones destacadas se refiere a las mejoras implementadas en las estrategias de resolución de los problemas de optimización multiobjetivo para conseguir valores óptimos en el procedimiento de parametrización del modelo. Cronológicamente, los bloques I y II se desarrollaron simultáneamente, ya que no existe

a priori inconvenientes en las tareas de ambos, si bien ambos son necesarios para abordar el bloque III, constituyendo el bloque II la primera etapa del objetivo que se propuso en la investigación.

La aportación más relevante del trabajo realizado se lleva a cabo en el bloque III, donde se plantea la propuesta del nuevo test de consistencia, con la exigencia de cumplimiento de las condiciones expuestas en la sección 2.1. El desarrollo de las tareas de este bloque se han del mismo, que se ha agrupado en el bloque III, se han fraccionado en tres: En la primera se aborda el desarrollo matemático-termodinámico del método propiamente dicho y su aplicación a sistemas estudiados en la literatura, para casos de binarias de compuestos volátiles, de equilibrios LV o ELLV. La segunda supone una ampliación del método para soluciones multicomponentes, mientras que la última lo generaliza para equilibrios entre fases de cualquier naturaleza (ELL, ESL,...) Esto supone la consecución de los *objetivos particulares III, IV y V*.

Por último, ya establecido el método, este se aplica a diversos casos prácticos. En particular se tratan dos: el primero supone un análisis de la repercusión del trabajo realizado en la simulación de operaciones de rectificación, mientras que el segundo es el análisis de la base de datos de ELV generados en centros de investigación españoles, en términos de calidad y cantidad, utilizando toda la metodología expuesta. De esta forma se cubren los *objetivos particulares VI*.

### 2.3. Publicaciones derivadas de este trabajo de investigación

Los resultados parciales del desarrollo de la investigación proyectada se han ido publicando en revistas de diferente tipología y área temática, según la naturaleza de los diferentes objetivos trazados, tal como se ha expuesto en todo lo anterior. La descripción de las publicaciones realizadas a tal fin es:

Del trabajo exhaustivo realizado durante el desarrollo del bloque I surgen las tres primeras publicaciones, centradas en el análisis de datos de ELV mediante procedimientos que, si bien están bien establecidos, muchas veces no se aplican o se utilizan incorrectamente. La primera (Artículo 1, ver **Tabla 2.1**) constituye un trabajo de antecedentes-divulgación, publicado en la *Revista de la Real Academia Canaria de Ciencias*, constituyendo un *review* del estado actual de la temática relacionada con el empleo de métodos de consistencia para los equilibrios líquido-vapor, con descripción detallada de los principales procedimientos.

En el Artículo 2, publicado en el *Journal of Chemical Thermodynamics* (realizado por invitación de uno de los editores Dr. Weir, se estableció una metodología, que consideramos adecuada, utilizando una combinación de diferentes herramientas (test de consistencia, procedimientos de reducción de datos, modelos, graficas, etc) para verificar la calidad de los datos de ELV. Incluye además una revisión de las ventajas y desventajas de cada procedimiento, así como un conjunto de recomendaciones a seguir, con ejemplos de casos reales.

**Tabla 2.1.** Resumen de las publicaciones elaboradas para el desarrollo de la investigación

ARTÍCULO		CONTENIDO
BLOQUE I	<u>Artículo 1</u> Rev. Acad. Can. Cien. 2015 XXVII 51-70	- Análisis crítico de los test actuales para ELV.
	<u>Artículo 2</u> J. Chem. Thermodyn. 2017 105 385-395	- Propuesta de una metodología de valoración.
	<u>Artículo 3</u> J. Chem. Thermodyn. 2017 107 216-220	- Proclama de la necesidad de un nuevo test. - Verificación de errores cometidos por los autores del trabajo original - Aplicación de la metodología propuesta
BLOQUE II	<u>Artículo 4</u> Fluid Phase Equilib. 2013 341 105-123	- Modelado conjunto ELV y ELLV - Mejora del procedimiento MOO
	<u>Artículo 5</u> J. Chem. Thermodyn. 2015 86 80-89	- Extensión del modelo a sistemas multicomponentes
BLOQUE II	<u>Artículo 6</u> AIChE J. <i>Unpublished paper</i>	- Desarrollo del test para datos de ELV y ELLV binarios
	<u>Artículo 7</u> Comp. Chem. Eng. <i>Unpublished paper</i>	- Extensión del test a sistemas multicomponentes en ELV y ELLV.
	<u>Artículo 8</u> Chem. Eng. Sci. <i>Unpublished paper</i>	- Aplicación a sistemas en ELV con no volátiles, ESL y ELL.










El artículo 3 supone el empleo de esas recomendaciones para analizar los datos reales publicados por **Zhang y col. (2016)**, como un ejemplo claro de sistemas que presentan datos con evidentes signos de falta de calidad. Mediante esta publicación se realiza un ejercicio de aplicación del procedimiento recomendado en el artículo anterior. Este trabajo también se publicó en el *Journal of Chemical Thermodynamics*. De este primer conjunto de artículos se concluye la necesidad de elaborar un método nuevo y más completo, apoyado por las técnicas de computación actuales y la experiencia producida por la aplicación de los test más conocidos y utilizados a multitud de datos reales.

El bloque II recoge un total de dos publicaciones, que suponen un paso siguiente al desarrollo del modelo propuesto por nuestro grupo, cuyos antecedentes se describieron anteriormente. El Artículo 4, en el que se modelan soluciones de etanoato de metilo con diferentes alcanos, recoge un procedimiento para tratar sistemas con múltiples fases de diferente naturaleza. Aquí se aplica al modelado simultáneo de datos de ELV y ELL, junto a datos de entalpía de exceso, capacidades térmicas y volúmenes. Este trabajo se publicó en la revista *Fluid Phase Equilibria*. Por otra parte, el Artículo 5 (publicado en el *Journal of Chemical Thermodynamics*) recoge una extensión del modelo propuesto, adecuada para sistemas multicomponentes y aplicada de forma particular a sistemas ternarios. Las tres publicaciones siguientes presentan el nuevo método de consistencia que se ha propuesto, aplicado a diferentes tipos de equilibrios, tal y como se muestra en la **Tabla 2.1**. El Artículo 6, enviado al *AIChE Journal* en agosto de 2016, recoge el planteamiento inicial del test y su aplicación al caso en el que se pueden hacer mayores simplificaciones: ELV y ELLV de binarias de compuestos volátiles. En el Artículo 7, enviado al *Computer and Chemical Engineering* en febrero de 2017, se publicó la extensión del método para sistemas de cualquier número de componentes, mientras que la generalización del método a cualquier tipo de equilibrio entre fases constituye el Artículo 8, que preparado para enviar a la revista *Chemical Engineering Science*. En cada uno de estos últimos artículos se valora una cantidad significativa de series de datos de equilibrio reales, componiéndose una extensa base de datos con significativa aplicación práctica. Respecto a los resultados del bloque III, por el momento no se ha terminado de elaborar la publicación correspondiente diferentes motivos. Primero, el estudio de la influencia del test sobre la simulación de procesos



requiere, desde el punto de vista de los autores, un tratamiento riguroso y extenso. A causa de ello, en esta memoria solo se han recogido publicaciones con los resultados obtenidos hasta ahora. Finalmente, el análisis de las contribuciones realizadas por investigadores españoles al área se recogerá en un futuro próximo en formato libro (por la alta densidad de su contenido), si bien se ha incluido un fragmento relevante de la investigación realizada a este respecto en esta memoria de Tesis Doctoral, suponiendo además un ejemplo de aplicación y uso del método desarrollado.

## **2.4. Organización de la memoria de Tesis Doctoral**

La memoria de Tesis Doctoral recogida en este documento se ha elaborado por compendio de, artículos publicados o en vías de publicación. Básicamente, los artículos han sido ordenados de acuerdo a la distribución de objetivos/bloques realizada en las secciones precedentes. De manera más concreta, el contenido de esta memoria, agrupada en capítulos, es el reflejo escrito de una planificación realizada para conseguir los objetivos ya comentados. Así, en el capítulo 1 se introduce la problemática que pretende resolverse con la investigación, mientras que en el capítulo 2 se establecen los objetivos a cumplir y las vías a seguir para lograr su cumplimiento. En el capítulo 3 se presenta el nuevo método, con los primeros resultados de su aplicación a diferentes casos considerados, binarias y multicomponentes para ELV y ELLV de sistemas de compuestos volátiles, con copia de los artículos correspondientes. En el capítulo 4 se plantea la repercusión del estudio realizado y la metodología propuesta en casos prácticos de diseño de equipos, llevando a cabo varios análisis de simulación de procesos de destilación. En el capítulo 5 se detallan las conclusiones de la investigación realizada, con discusiones sobre los resultados obtenidos. Es importante destacar el denso trabajo realizado para plantear el anexo A, mostrando una discusión de la cantidad/calidad de los trabajos realizados por investigadores españoles en el campo de equilibrio entre fases. Otros anexos, B y C, recogen material utilizado en la redacción de esta memoria, detallándose toda la densa bibliografía utilizada en el capítulo 6 y que puede suponer una herramienta útil para otros investigadores del área.

# **CAPÍTULO 3**

## **RESULTADOS DE LA INVESTIGACION**

*“The Thermodynamic mill grinds slowly, but it grinds exceeding fine”*

**Hendrich Van Ness**



### **3. Descripción del capítulo**

En el presente capítulo se describe con detalle la investigación realizada para elaborar la memoria de Tesis Doctoral. La exposición se realiza estableciendo cuatro grandes bloques, de acuerdo al esquema de la **Figura 2.1**, donde se incluyen comentarios adicionales del contenido de los artículos que conlleva la investigación, una reproducción de los mismos y, cuando se ha considerado necesario, información complementaria.

## **BLOQUE I. LOS TEST DE CONSISTENCIA**

### **3.1. Antecedentes de los test de consistencia, su análisis. Primeros artículos**

En el capítulo 1 se justificó la necesidad de verificar la consistencia termodinámica de los datos de equilibrio de fases, para asegurar su empleo en el diseño de equipos, el análisis de procesos, etc. Una prueba objetiva de ello es el elevado número de trabajos relacionados con esa temática encontrados en la literatura, especialmente para el chequeo de datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) de soluciones binarias. Sin embargo, expertos en la temática (ver **Kojima y col., 1990; Wisniak y col., 1997**) coinciden en que ninguno de los métodos existentes en la literatura son suficientes para llevar a cabo esta valoración de manera absoluta.

Un exhaustivo estudio de los diferentes métodos contiene, en su formulación y desarrollo, aspectos escasamente rigurosos, a pesar que su empleo es sencillo en algunos casos; no obstante, generalmente impiden obtener conclusiones absolutas sobre la calidad de las series de datos. Es destacable la densidad de trabajos en esa temática donde cada uno ellos, con la técnica particular desarrollada, con mayor o menos impacto o utilidad, ha contribuido a establecer un amplio marco científico centrado en el análisis de la consistencia termodinámica de datos, acercando claramente la realidad experimental a la ciencia. Incluso, algunos métodos no muy utilizados actualmente, como el composición-resolución de Van Ness (**Van Ness 1959**) han aportado ciertas ideas para el desarrollo de otros surgidos posteriormente.

Desde nuestra perspectiva, el ambicioso objetivo perseguido en este trabajo solo puede lograrse con una adecuada combinación de varios aspectos: originalidad, mejora y rigurosidad. Originalidad para reformular el problema desde su base y proporcionar un nuevo enfoque a la resolución, exigiendo, en cualquier caso, un rigor en los cálculos

con el empleo del binomio termodinámica-matemática minorando al máximo las aproximaciones empleadas en otros casos como recurso fácil. Estos dos aspectos conllevan objetivamente una mejora en la metodología general de la temática en estudio. El planteamiento inicial de la investigación obligó a realizar un exhaustivo análisis de los métodos existentes, ya publicados, generándose así un primer artículo, como parte de estas tareas iniciales de la investigación.

### ***3.1.1. Descripción y objetivos del artículo 1***

El trabajo titulado “**Análisis de la consistencia termodinámica de los datos de equilibrio entre fases. Una revisión de los test más empleados**” constituye una visión de los métodos, o test de consistencia, para datos de ELV de soluciones binarias que se recogen en literatura. La redacción del trabajo se realizó con un carácter más divulgativo que científico, con explicaciones de cada uno de los métodos y una doble finalidad: por un lado, adecuarlo al soporte de difusión de la revista de la *Real Academia Canaria de las Ciencias* (RACC), y por otro, utilizar los antecedentes expuestos como base para la comprensión y resalte de la nueva metodología que se ha realizado y que se presenta en este trabajo.

Los antecedentes se plasman en un artículo denso, con una descripción inicial donde se destacan los fundamentos científicos (termodinámicos) del método, justificando la necesidad de su implementación en el diseño de operaciones de Ingeniería Química. Con un ordenamiento cronológico se describen algunos de los métodos más importantes, exponiendo con detalle un total de siete procedimientos/test de validación diferente. Se plantea por último una conclusión analítica sobre los tests presentados. El análisis realizado sobre los antecedentes de la temática que se ha elegido para desarrollar una investigación original, que constituye la elaboración de la presente *Tesis Doctoral*, ha sido fundamental para, por un lado, conocer el problema abordado por parte de los autores y su justificación y, por otro, para que otros investigadores que acudan a la lectura de esta memoria, puedan situarse claramente en las investigaciones que realizan en el terreno de equilibrio de fases y valorar su necesidad. En la elaboración de este trabajo se contó con la ayuda del Dr. Jaime Wisniak, de la Universidad de Beer-Sheva (Israel), experto en la temática concreta del trabajo y de reconocido prestigio internacional.

# **Análisis de la consistencia termodinámica de los datos de equilibrios de fases. I.** **Una revisión de los test más empleados**

**Luis Fernández\*, Juan Ortega\* & Jaime Wisniak\*\***

\*Grupo de Ingeniería Térmica. Parque Científico-Tecnológico  
 Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, España  
 \*\*Department of Chemical Engineering, Ben-Gurion University of the Negev  
 Beer-Sheva 84105, Israel

## **RESUMEN**

La literatura especializada en Termodinámica Aplicada, contiene un elevado número de procedimientos diseñados para evaluar la consistencia termodinámica de datos de equilibrio entre fases. El interés de la temática, además del científico, se justifica por la repercusión de

los datos (obtenidos experimentalmente) en el diseño de los procesos donde intervienen, bien directa o indirectamente a través de las adecuadas correlaciones. Por ello, la calidad de los valores que caracterizan los equilibrios constituye un aspecto fundamental que debe ser evaluado. En este trabajo se señala un conjunto de métodos, o “test”, de consistencia, seleccionados por ser los más empleados en la literatura en los últimos años. De algunos se describe la formulación matemática, resaltando los aspectos más significativos, con comentarios breves de las ventajas/desventajas para la evaluación de los datos. Para otro conjunto de test publicados, cuyo uso es menos frecuente, solo se destacan las cuestiones más importantes. La valoración final de esta revisión conduce a una idea, ya aceptada y practicada por muchos autores, de que la consistencia termodinámica de datos de equilibrio debe realizarse empleando varios de ellos, analizando los diferentes límites de valoración establecidos.

**Palabras clave:** consistencia termodinámica, equilibrio entre fases

## **ABSTRACT**

The literature specialized in Applied Thermodynamics, contains a lot of number of procedures designed to evaluate the thermodynamic consistency of phase equilibrium data. The interest of the subject, in addition to the scientist, is justified by the impact of the data (obtained experimentally) on the design of the processes where are involved, either directly or indirectly through the adequate correlations. Therefore, the quality of the

values characterizing the equilibria is a fundamental aspect and it should be evaluated. In this work a set of consistency methods, or “test”, are elected between many others as being those most commonly used in the literature in recent years. For some of them the mathematical formulation is described, highlighting the most significant aspects, with brief comments on the advantages/disadvantages for data evaluation. For another set of the published test, whose use is less common, only the most important questions are highlighted. The final valuation of this review leads to an idea, accepted and practiced by many authors, that the thermodynamic consistency of equilibrium data must be performed using several of them, analyzing the different limits established for each one.

**Keywords:** thermodynamic consistency, phase equilibria

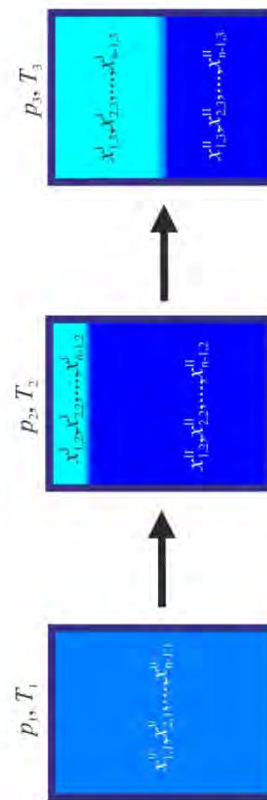
## **1. Introducción**

Las operaciones de separación tienen especial relevancia de entre los diferentes procesos que se desarrollan en la Industria Química. Su función es modificar la composición de las soluciones de las distintas corrientes, de acuerdo a los objetivos establecidos, dando lugar a nuevos flujos que ofrecen una mayor pureza en alguno/s de los componentes. Las separaciones que se realizan con dichas operaciones son, a priori, de naturaleza no espontánea, existiendo diferentes tecnologías para lograr la segregación, si bien, mayormente se fundamentan en procesos de equilibrios de fase.

Al modificar las condiciones de presión  $p$ , y temperatura  $T$ , de una solución se logra la formación de dos o más fases diferenciadas (líquido-vapor, ELV; líquido-líquido, ELL; sólido-líquido, ESL; etc), entre las cuales se reparten los componentes de la disolución original, **Figura 1**. Repitiendo este proceso de forma consecutiva y modificando las condiciones de cada etapa individual, se logran separaciones que, en ocasiones, dan lugar a la separación prevista.

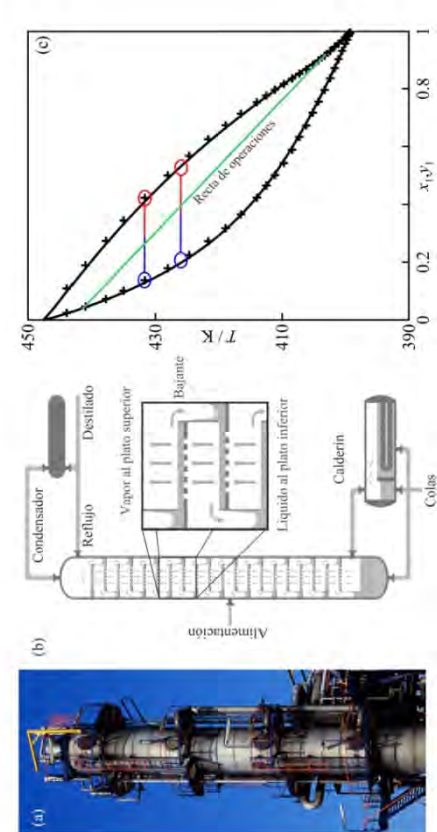
De entre las diferentes operaciones de separación, la más estudiada por los investigadores y utilizada por los ingenieros químicos es, sin lugar a dudas, la rectificación o destilación multietapa. Por ello nos centramos aquí en este tipo de proceso, aunque los conceptos que se describen son aplicables a otras operaciones, realizando las modificaciones oportunas. La rectificación a escala industrial de

## **3.1.2. Artículo**



**Figura 1.** Esquema de un proceso de separación en etapas. Un sistema formado por una única fase inicial 0, a la temperatura y presión,  $p_0, T_0$ , y de composición  $x_0^0, x_1^0, \dots, x_n^0$ , se modifica la temperatura y presión  $p_2, T_2$ , y da lugar a la formación de dos fases I y II cuyas composiciones:  $x_1^I, x_2^I, \dots, x_n^I$  y  $x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_n^{II}$ , difieren de las iniciales. Un nuevo cambio en las condiciones,  $p_3, T_3$ , provoca otra modificación en las composiciones de cada fase, separándose aún más los componentes del sistema.





**Figura 2.** (a) Columna de destilación real. (b) Esquema de una columna de destilación de platos, con detalle de una etapa de equilibrio (c) Diagrama de equilibrio utilizado para diseñar la columna. ○ Composición del vapor que asciende, ○ Composición del líquido que cae, (—) recta de operaciones que dirige el proceso.

disoluciones de diferente naturaleza (fracciones de petróleo, etc) se realiza en recipientes verticales y de alturas elevadas, las conocidas columnas o torres de destilación de la industria petroquímica, **Figura 2a**. En el interior se generan diferentes etapas de equilibrio, de las que asciende una corriente de vapor y desciende otra de líquido, cuyas condiciones de presión, temperatura y composición varían de acuerdo a etapa de equilibrio en la torre. Dichas corrientes se ponen en contacto a lo largo de toda la columna, en las diferentes etapas o platos, **Figura 2b**, o mediante el empleo columnas de relleno. El diseño ingenieril de estos equipos tiene en cuenta dos aspectos que son la base de cálculo de los mismos: (1) *comportamiento termodinámico de la disolución*, que define la altura de la torre y (2) *comportamiento hidrodinámico* que establece su diámetro. Sin intención de introducir en este trabajo los detalles de diseño de columnas de destilación, dirigimos la temática hacia los factores relacionados con el comportamiento termodinámico de la solución fluida que se trata en el proceso.

En el caso de la destilación, la *Termodinámica del equilibrio* informa de cómo se reparten los diferentes componentes de una disolución entre una o más fases líquidas y una fase vapor a una temperatura y presión determinadas. En definitiva, permite definir situaciones de equilibrio líquido-vapor (cuando la fase líquida es homogénea) o de líquido-líquido-vapor (cuando existen dos fases líquidas). Experimentalmente estos equilibrios se consiguen con valores discretos de  $p$ ,  $T$ ,  $x$ ,  $y$  (ver **Figura 2c**) en equipos a escala laboratorio y diseñados a tal efecto. Esta información, convenientemente procesada mediante herramientas matemáticas, se utiliza para diseñar el comportamiento termodinámico de las torres de destilación: cada etapa de la separación ocurre a las condiciones fijadas por el proyectista, dentro de las posibles impuestas por el diagrama de equilibrio de fase (**Figura 2c**). De aquí se deduce que la información obtenida, para una determinada disolución que se desea someter a separación, es clave para lograr el correcto diseño del equipo. Pero esta conclusión no es novedosa sino más bien, al contrario, genera cierta incertidumbre. De hecho, en el último siglo y a pesar de

haberse desarrollado más y mejores técnicas experimentales para estudiar los equilibrios de fase, ha crecido la preocupación y el interés de los ingenieros químicos y de los teóricos, por comprobar la calidad de las series de datos medidos en laboratorio, ya que ligeras variaciones en la curva de equilibrio, **Figura 2c**, dan lugar a etapas no deseadas, con aumentos innecesario del coste de operación.

La experiencia adquirida por los autores en la experimentación de equilibrio de fases y en el tratamiento de datos, nos lleva a mostrar en un futuro no lejano un método práctico sobre el que se trabaja para verificar la calidad de los valores experimentales. El procedimiento aprovecha la información de otros métodos, propuestos por diversos autores, para realizar una formulación rigurosa del análisis de la calidad de datos. Por tanto, parece adecuado plantear este artículo detallando los antecedentes de algunos de los procedimientos descritos en la literatura.

## 2. Antecedentes sobre diferentes métodos de consistencia

La reducción de datos inicial, realizada con la observación simple de los valores obtenidos y la experiencia del investigador, no es suficiente para asegurar la validez de la información experimental. Es necesario que los datos satisfagan, con un margen de error establecido, la ecuación de Gibbs-Duhem, ver cualquier obra elemental de Termodinámica [1].

$$\sum_{i=1}^n x_i d \ln \gamma_i = \frac{V^E}{RT} dp - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (1)$$

Durante la experimentación puede ocurrir que una serie de datos experimentales, no defectuosos aparentemente, incumplan la condición impuesta por la ecuación (1), debido a la presencia de errores sistemáticos difíciles de apreciar con la simple observación de los datos. No obstante, dicha ecuación diferencial no debe evaluarse directamente con los datos experimentales sino empleando una herramienta matemática adecuada. La evaluación del carácter de los datos experimentales presenta ciertas dificultades, ya que el objetivo es la verificación de la calidad termodinámica de los mismos, interesando al investigador un procedimiento lo más sencillo posible. La tarea de verificación de esas medidas de equilibrio, utilizando la ecuación (1), es conocida como “*análisis de la consistencia*” y es tal su importancia que numerosos autores han trabajado sobre procedimientos que resulten prácticos para efectuar dicho análisis. Los métodos o “test” existentes no dejan de ser técnicas termodinámico-matemáticas y conllevan un cierto grado de error dependiendo de sus características.

La mayoría de los test de consistencia pueden agruparse en tres categorías: (a) los basados en correlación de datos, (b) los test diferenciales y, (c) los test directos. Los basados en correlaciones utilizan alguna función matemática para reproducir una de las variables características obtenidas a partir de la experimentación de los ELV, normalmente los coeficientes de actividad  $\gamma_i$ . El empleo de dicha función para resolver el test simplifica el cálculo matemático, dando lugar a una disminución del error ocasionado por el procedimiento de cálculo. Sin embargo, aparece una nueva fuente de error debido a la correlación de datos. Los métodos diferenciales no requieren modelos de ajuste, ya que resuelven la ecuación (1) utilizando un método numérico y los datos experimentales. Si bien este proceder libera la necesidad de un modelo, presenta un error asociado elevado, especialmente cuando implica la resolución numérica de diferenciales. Por último, el tercer grupo solo utiliza información experimental para



comprobar la consistencia. Aunque estos últimos sean, al menos a priori, el caso ideal, lo cierto es que la mayoría de ellos eluden la resolución directa de la ecuación (1), recurriendo a alguna otra relación termodinámica.

Puede establecerse otra segunda clasificación para los “test”, que de hecho, es la más habitual. Los métodos se agrupan en “test globales” y “test punto a punto”, siendo estos últimos los que analizan la calidad de cada uno de los puntos. Los test globales cuantifican al conjunto de la serie de datos y requiere de un análisis de la variación de los residuos con la composición, comprobándose si los errores son “al azar”.

Por último, la variedad de procedimientos de evaluación de la consistencia termodinámica, también ha dado lugar a métodos o test “combinados” cuya aplicación requiere de varios utilizados de manera simultánea, cada uno con sus propios criterios, para la búsqueda de una respuesta unánime al problema.

A continuación se exponen una serie de métodos o test de consistencia extraídos de la literatura, y que constituyen una muestra representativa de los existentes. Se exponen por orden cronológico, sin atender a las clasificaciones dadas anteriormente. Todos son métodos orientados a tratar los ELV de sistemas binarios “comunes”. Existen también varios test dedicado a sistemas multicomponentes, disoluciones parcialmente miscibles y mezclas con componentes específicos, como polímeros o líquidos iónicos, omitiéndose todos ellos por considerarse fuera de los objetivos particulares de este trabajo.

### 2.1. Test de Areas (Herington/Redlich & Kister)

En 1947 Ernest F.G. Herington [2] publicó un artículo, en el que proponía un test de consistencia basado en la ecuación (1). Poco después, Otto Redlich y A.T. Kister [3] emplearon una ecuación análoga para el tratamiento de datos de ELV. Habitualmente, se acepta que la coincidencia fue casual y el test propuesto se nombra indistintamente como test de Herington o test de Redlich-Kister, aunque con más frecuencia se habla de él estrictamente como test de las áreas, lo cual resulta poco conveniente, ya que no es el único de la literatura con esta descripción. Por simplicidad, aquí se hace referencia a este método como test de Herington [2,4,5], sin cuestionar el trabajo de los otros autores; esta elección es la más común entre los investigadores.

Al margen de cuestiones históricas el test de Herington supone una de las herramientas más simples y habituales para la comprobación de la consistencia. Desgraciadamente, se trata también de un procedimiento poco preciso, que usualmente da por válidos series de datos de poca calidad. La metodología de este test procede de la integración de la ecuación (1), entre los límites de medida de las variables de equilibrio,  $x = [0, 1]$ , para una binaria

$$\int_{x=0}^{x=1} \frac{d g^E}{R T} = \int_{p(x=0)}^{p(x=1)} \frac{v^E}{R T} d p - \int_{T(x=0)}^{T(x=1)} \frac{h^E}{R T^2} d T + \int_{x=0}^{x=1} \ln \gamma_i d x_i = \delta \quad (2)$$

El primer miembro de la ecuación (2) debe ser nulo de acuerdo con las condiciones de contorno de toda propiedad de exceso. En la práctica sin embargo, los errores experimentales asociados a los datos experimentales originan “inconsistencias” que dan lugar a que la identidad no se cumpla, es decir, que la suma de los términos del segundo miembro no se anulen, siendo entonces  $\delta \neq 0$ . La magnitud, por tanto, del parámetro  $\delta$  de la ecuación (2) es un indicador del grado de inconsistencia de los datos experimentales. Como la experimentación se realiza habitualmente en condiciones

isotérmicas ( $dT=0$ ) o isobáricas ( $dp=0$ ), la ecuación (2) se reduce a expresiones más sencillas, según se realice la experimentación:

$$\int_{x=0}^{x=1} \sum_i \ln \gamma_i d x_i + \int_{p(x=0)}^{p(x=1)} \frac{v^E}{R T} d p = \tilde{A} \quad (\text{iso-}T) \quad (3)$$

$$\int_{x=0}^{x=1} \sum_i \ln \gamma_i d x_i - \int_{T(x=0)}^{T(x=1)} \frac{h^E}{R T^2} d T = \tilde{A} \quad (\text{iso-}p) \quad (4)$$

siendo  $\tilde{A}$  el resultado de la integral. La resolución precisa de las ecuaciones (3) y (4) han sido motivo de discusión debido a que se necesita disponer de información precisa, no solo de datos de equilibrio (primer sumando), sino también de las funciones de mezcla  $v^E$  y  $h^E$ , que normalmente son determinadas a valores de temperatura y/o presión que no coinciden con las del equilibrio. En la mayoría de los casos se asume que el término correspondiente a la variación de presión, es decir, el segundo sumando de la ecuación (3), es numéricamente despreciable en cualquier análisis. Esta consideración resulta aceptable en líneas generales, dado que los máximos de  $v^E$  para la mayoría de las soluciones es del orden de  $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Así, la ecuación (3) se reduce, para una binaria, a:

$$\int_{x=0}^{x=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} d x_1 = \tilde{A} \quad (5)$$

Una ilustración sencilla se recoge en la Figura 3, donde se observa la morfología de  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ ; se parte del valor a dilución infinita  $\ln \gamma_1^E$ , que es positivo siempre que  $\gamma_1 > 1$  y termina en  $-\ln(\gamma_2^E)$ , valor que resulta negativo para  $\gamma_2 > 1$ . Por tanto, dentro del intervalo de composiciones, existe un punto de corte con el eje de abscisas,  $x_1^*$ . A la izquierda de dicho punto de corte ( $x_1 < x_1^*$ ) el área será positiva y a la derecha, ( $x_1 > x_1^*$ ), será negativa; en un sistema consistente las áreas a ambos lados de  $x_1^*$  son iguales. En la práctica, como los valores experimentales son discretos, es necesario recurrir a una correlación matemática de la función  $\ln \gamma_1/\gamma_2$  para, posteriormente, calcular su integral, siendo usual emplear una relación polinómica sencilla. En la Figura 3 se empleó un polinomio de segundo grado.

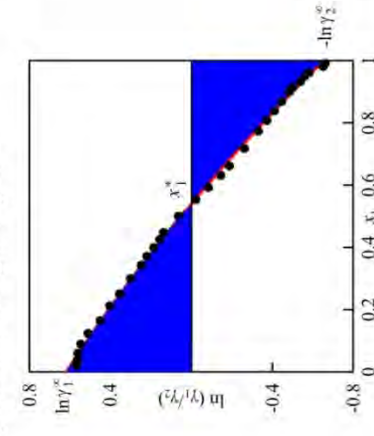


Figura 3. Aplicación del test de áreas

Una vez calculada el área, es necesario cuantificar cuando un sistema tiene un nivel de consistencia aceptable. Herington propone la determinación de un parámetro,  $H$ , como indicador y se obtiene mediante:

$$H = \frac{|A^+| - |A^-|}{|A^+| + |A^-|} \quad (6)$$

esperando que sea del orden de las milésimas. En los sistemas isobáricos, que están condicionados por la ecuación (4), se plantea que los valores de  $h^E$  son del mismo orden de magnitud



que los de  $g^E$  y el segundo término de (4) resulta relevante. Entonces, la resolución de la ecuación (4) requiere que se conozca una función para  $h^E = h^E(T)$ . Esta necesidad es una dificultad adicional, ya que, por un lado, no siempre se dispone de datos de  $h^E$  a varias temperaturas, y por otro, estas mediciones difieren considerablemente de las condiciones de los estados de equilibrio líquido-vapor, por tanto, debe recurrirse a una extrapolación de dudosa rigurosidad. Por ello, comúnmente se observa en la literatura que el término correspondiente acaba despreciándose a pesar de la falta de rigor científico que ello supone. De nuevo, Herington [4], propuso la utilización de una correlación general con la forma:

$$J = 150 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}} \quad (7)$$

Donde  $T_{\max}$  y  $T_{\min}$  son, respectivamente, la máxima y mínima temperatura de equilibrio, y  $J$  es un parámetro de corrección del área, resultando que un sistema es consistente cuando  $|J - J| < 10$ . La constante 150 fue sugerida por Herington [4] y corresponde al producto de la contribución del 50% del área por 3 (razón estimada de las funciones  $h^E$  y  $g^E$  para los sistemas existentes entonces).

Wisniak [6] analizó la validez de esta propuesta, demostrando que el criterio establecido es poco fiable, ya que para los cientos de sistemas conocidos, cuarenta años después, dicha razón puede ser de 30 o un número mayor, invalidando la hipótesis establecida por Herington.

Si se dispone de una función de  $h^E = h^E(T)$ , la resolución de la segunda integral de (4) requiere la determinación de las composiciones a partir de valores de temperatura, es decir,  $T \rightarrow x_1$ . En sistemas zeotrópicos esto no tiene mayor dificultad y basta con disponer de un ajuste adecuado de los datos de ELV. En sistemas azotrópicos, no obstante, el procedimiento es más complicado, ya que existe un intervalo de valores de temperatura para los que corresponde dos composiciones. Para realizar el tratamiento de forma general, Kojima y col. [7] propusieron una sencilla, pero útil modificación de (4), que permite trabajar exclusivamente con la fracción molar.

$$\int_{x=0}^{x=1} \ln \gamma_i dx_i - \int_{x=0}^{x=1} \frac{h^E}{RT^2} dT dx = \tilde{A} \quad (8)$$

El test de las áreas es uno de los test de consistencia más antiguos y con seguridad, el más utilizado. Para un mejor análisis del mismo y de los pormenores de su empleo, se recomienda consultar varias referencias adicionales, [8-10].

## 2.2. El test de composición-resolución de Van Ness

Hendrick C. Van Ness (1924-2008) tiene importante contribuciones en el desarrollo de la *Termodinámica de Soluciones*, destacando entre ellas las aportaciones a la reducción de datos y a la consistencia termodinámica. En 1959, Van Ness [11] propuso un test riguroso para el análisis de la consistencia basado en la determinación de las pendientes de la función de Gibbs de exceso. De la versión original del test se realizaron posteriormente algunas modificaciones que comentamos.

La exposición del test se fundamenta en la relación entre una propiedad y sus correspondientes cantidades parciales. Un mismo valor de  $g^E/RT$ , a una composición dada, se genera con una cantidad infinita de posibles combinaciones de valores de  $\ln \gamma_1$

y de  $\ln \gamma_2$ ; por el contrario, una pareja de valores  $\ln \gamma_1$  y  $\ln \gamma_2$  produce un único valor de la función adimensional de Gibbs. Es decir, se plantea un cálculo biunívoco, de tal forma que, a partir de la experimentación, se obtiene valores de  $\ln \gamma_{1,exp}$  y  $\ln \gamma_{2,exp}$ , para generar  $g^E/RT$ , y luego, en el proceso inverso, a partir de esta función, se calculan valores de  $\ln \gamma_{1,cal}$  y  $\ln \gamma_{2,cal}$ , por ejemplo, usando el cálculo basado en pendientes. Los datos se consideran consistentes, si las cantidades obtenidas por el procedimiento directo e inverso indicado, coinciden.

El primer paso, donde se calcula  $g^E/RT$ , es denominado por el autor la "etapa de composición", y no representa dificultades adicionales. La etapa contraria, denominada de "resolución", requiere de ciertas consideraciones matemáticas. El método de las pendientes utilizado habitualmente en el cálculo de los  $\ln \gamma_i$  presenta problemas de baja "precisión", validando como correctas series experimentales que conllevan ligeros errores sistemáticos. En su lugar, Van Ness recomienda la utilización de un método no mucho más complejo, aunque bastante más riguroso, descrito en Van Ness and Mrazek [12]. Fundamentalmente, se propone el uso la función  $g^E/RTx_1x_2$ , utilizando las ecuaciones;

$$\alpha = (1 - x_a)^2 \left[ 2 \frac{g^E(x_a)}{RTx_a(1 - x_a)} - I_0 \right] \quad (9)$$

$$\beta = x_a^2 \left[ 2 \frac{g^E(x_a)}{RTx_a(1 - x_a)} - I_1 \right] \quad (10)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los valores en  $x_1=0$  y  $x_1=1$  de la recta tangente a  $g^E/RT$  en  $x_1=x_a^a$  (Figura 4a).

$$\alpha = \frac{g^E}{RT} + x_2 \frac{d(g^E/RT)}{dx_1} \quad (11)$$

$$\beta = \frac{g^E}{RT} - x_1 \frac{d(g^E/RT)}{dx_1} \quad (12)$$

En las ecuaciones (9) y (10),  $I_0$  e  $I_1$  son, respectivamente, los valores que asume la recta tangente a  $g^E/RTx_1x_2$  en el punto  $x_1^a$  para los valores de composición  $x_1=0$  y  $x_1=1$ , (Figura 4b). Los cálculos con la relación  $g^E/RT = \sum x_i \ln \gamma_i$  no suponen una condición suficiente para la consistencia termodinámica; por ello se recurre a una ecuación derivada de la de Gibbs-Duhem:

$$\frac{d(g^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 - \frac{h^E}{RT^2} \frac{dT}{dx} + \frac{v^E}{RT} \frac{dp}{dx} \quad (13)$$

Combinando ahora las ecuaciones (11-13) se establecen las relaciones

$$\alpha = \ln \gamma_1^a + x_2^a \delta \quad (14)$$

$$\beta = \ln \gamma_2^a - x_1^a \delta \quad (15)$$

donde  $\delta$  presenta diferente valor según que los datos experimentales sean isotérmicos o isobáricos;

$$\varepsilon = \frac{v^E}{RT} \frac{dp}{dx_1} \quad (iso-T) \quad (16)$$



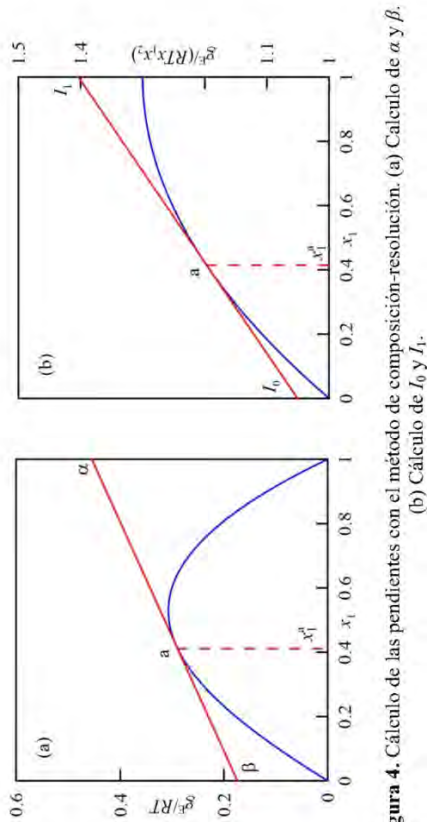


Figura 4. Cálculo de las pendientes con el método de composición-resolución. (a) Cálculo de  $\alpha$  y  $\beta$ . (b) Cálculo de  $I_0$  y  $I_1$ .

$$\varepsilon = -\frac{h^E}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} \quad (\text{iso} - p) \quad (17)$$

recordando las ecuaciones (9) y (10), se tiene que;

$$\ln \frac{\gamma_1^a}{x_1^a} = (1 - x_1^a)^2 \left[ 2 \frac{g^{E,a}}{RT} - I_0 \right] - \varepsilon \quad (18)$$

$$\ln \frac{\gamma_2^a}{x_2^a} = (x_2^a)^2 \left[ 2 \frac{g^{E,a}}{RT} - I_1 \right] + \varepsilon \quad (19)$$

Los términos de la izquierda de las ecuaciones (18) y (19) se obtienen fácilmente mediante los datos del ELV; los términos situados a la derecha se deben calcular a partir de una correcta correlación de los datos de equilibrio. Las igualdades expresadas en dichas ecuaciones solo se cumplen estrictamente por sistemas consistentes, de forma que la discrepancia que presenten será una medida de la inconsistencia termodinámica.

En su trabajo, Van Ness propone la utilización de  $s^E$  en lugar de  $h^E$  para los casos de ELV isobáricos, justificándolo con el menor valor absoluto de  $s^E$  y su menor variación con la temperatura.

### 2.3. El test de Van Ness

Uno de los trabajos de Van Ness con mayor repercusión fue publicado junto a S.M. Byer y R.E. Gibbs en 1973 [13]. El contenido de dicho manuscrito es sobre el tratamiento de datos de *iso-T* ELV y, se centra en el procedimiento de reducción de los datos de equilibrio. Además, los autores afirman que uno de los procedimientos de reducción de datos expuestos es útil como test de consistencia. Este método, cuyo empleo resulta sencillo, ha sido aceptado hasta tal punto que se han realizado modificaciones por otros autores, si bien usualmente se le conoce como "test de Van Ness".

A partir de la relación que se establece para los coeficientes de actividad, mediante la ley de Raoult modificada, es posible obtener expresiones matemáticas que relacionen dos de las tres variables no fijadas para los *iso-T* ELV binario, pudiendo escribirse:

$$p = x_1 \gamma_1 p_1^s + (1 - x_1) \gamma_2 p_2^s \quad (20)$$

partiendo de la ecuación de coexistencia (1):

$$\frac{dy_1}{dp} = \frac{y_1 y_2}{p(y_1 - x_1)} \quad (21)$$

Mediante las ecuaciones (20) y (21), siempre y cuando se disponga de valores adecuados de las  $\gamma_i$ , se realiza el cálculo de las variables "desconocidas", a partir de valores fijados de las "conocidas". Por ejemplo,  $y_1$  se calcula directamente, una vez conocida la presión, que se obtiene para valores fijos de la composición y temperatura en la ecuación (20). De esta forma, se establece una comparación entre los datos experimentales y calculados, formulándose como criterio de inconsistencia.

Para calcular los valores de  $\gamma_i$ , Van Ness y col. [13] proponen la interpolación de los valores de  $\gamma_i$  experimentales mediante la utilización de la ecuación de Margules en la forma:

$$-\frac{g^E}{RTx_1x_2} = Ax_2 + Bx_1 - Cx_1x_2 \quad (22)$$

de la que se obtienen las siguientes expresiones para los coeficientes de actividad,

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A + 2(B - A - C)x_1 + 3Cx_1^2] \quad (23)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [B + 2(A - B - C)x_2 + 3Cx_2^2] \quad (24)$$

Pueden emplearse otros modelos diferentes al de Margules siempre y cuando se logren ajustes adecuados de los valores empíricos.

Este sencillo procedimiento tiene gran utilidad, ya que suministra a los experimentadores una herramienta práctica, que puede incorporarse fácilmente al procedimiento habitual de trabajo, experimentación y modelización. Posteriormente, otros autores, entre ellos Fredenslund y col. [14] desarrollaron procedimientos de evaluación de la consistencia a partir de los conceptos introducidos por Van Ness y colaboradores.

### 2.4. El test de Fredenslund

Fredenslund y col. [14] publicaron en 1977, junto al método UNIFAC, un procedimiento derivado del test de Van Ness para evaluar la consistencia termodinámica de los *iso-T* ELV. El método incorpora dos innovaciones: se tiene en cuenta la no-idealidad de la fase vapor y se modifica la correlación de las  $\gamma_i$ . Para conseguir lo primero, los autores incluyen los coeficientes de fugacidad  $\Phi_i$ , de cada uno de los compuestos de la solución, logrando así una mejor representación de los coeficientes de actividad, y se generaliza la aplicación a condiciones de alta presión. Como contrapartida esto supone un mayor esfuerzo de cálculo, debido principalmente a la funcionalidad  $\Phi = \Phi(p, T, y)$ , que convierte la ecuación (20) en una expresión más compleja y no-lineal.

$$p = x_1 \gamma_1 p_1^s / \Phi_1 + (1 - x_1) \gamma_2 p_2^s / \Phi_2 \quad (25)$$

La segunda variación realizada, respecto al test de Van Ness, consiste en un replanteamiento del cálculo de  $\gamma_i$ . Fredenslund y col. [14] proponen que la consistencia de los datos debe enfocarse exclusivamente sobre los experimentales. Para ello realizan el ajuste de  $\gamma_i$  empleando una función objetivo basada en la presión, ver ref. [14]:



$$FO = \left[ \sum (p_{i,exp} - p_{i,cal})^2 / N \right]^{0.5} \quad (26)$$
 donde  $p_{i,exp}$  son valores medidos experimentalmente y las  $p_{i,cal}$  se calculan de la ecuación (25). El empleo de la expresión (26) en sustitución del ajuste directo de  $g^E/RT$ , o de  $\gamma_i$ , permite obtener una mejor representación de los datos experimentales, aunque desvincula el análisis de la consistencia de las cantidades calculadas.

El modelo de  $\gamma_i$  necesario para completar la ecuación (25) se basa en un desarrollo en series de potencias de Legendre, usando la ecuación:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \sum a_k L_k \quad (27)$$

Donde los  $a_k$  son coeficientes de ajuste que deben ser calculados mediante la minimización de la función objetivo, ecuación (26), y los  $L_k$  representan a los polinomios de Legendre, obtenidos mediante el método recursivo de la forma:

$$L_k = [(2k-1)(2x_1-1)L_{k-1} - (k-1)L_{k-2}] / k \quad (28)$$

siendo:  $L_0=1$  y  $L_1=x_1$ . El grado del polinomio de (27) recomendado por Fredenslund y col. [11], puede alcanzar un máximo de seis. La ecuación (28) presenta ciertas ventajas sobre la propuesta por Van Ness, ecuación (22); una de ellas es que la utilización de polinomios ortogonales garantiza que el valor de los coeficientes no se modifica significativamente al variar el grado del polinomio. Además, el desarrollo en serie de polinomios de Legendre posee una gran flexibilidad, lo que habilita al procedimiento la capacidad de adaptarse fácilmente a los datos experimentales. Recurriendo a la relación (27) se consigue calcular valores de  $\gamma_i$ . Si dichos valores coinciden, dentro de un "margen" de confianza, con los experimentales, los autores aseguran que los datos son consistentes. El valor propuesto por los autores de 0,01 para limitar dicho margen es motivo de discusión, ya que tienen en cuenta la expansión del error de las composiciones. Este test se fundamenta en que, en la mayor parte de los casos, los datos experimentales de VLE están sobredeterminados. Para una binaria, la regla de Gibbs [1] establece dos variables para definir un estado de equilibrio. En la práctica, la mayor parte de los investigadores miden las cuatro variables que caracterizan el sistema ( $p, T, x, y$ ). Fredenslund y col. [11] establece dos de los variables y emplea una de las restantes para determinar la consistencia.

#### 2.4. Test de Kojima

Un enfoque diferente de la temática en estudio fue propuesto por Kojima y col. [7]. Estos autores combinaron aspectos de otras propuestas anteriores con la idea de obtener un criterio más general de consistencia termodinámica. Así, el test de áreas se modificó para considerar el término entálpico, compartiendo el planteamiento de la ecuación (2). Sin embargo, no recurren al parámetro  $H$  de Herington sino que establecen como función de inconsistencia el área  $\tilde{A}$  multiplicada por 100

$$\tilde{A} = 100 \cdot |\tilde{A}| \quad (29)$$

Otro aspecto elegido por estos autores es un test punto a punto, basado en la ecuación de Gibbs-Duhem y que presenta gran similitud con el método directo de Van Ness. La ecuación básica que define este método es

$$\hat{s}_j = \frac{d(g^E/RT)}{dx_j} - \ln\left(\frac{\gamma_j}{\gamma_2}\right) - \varepsilon \quad (30)$$

donde  $\hat{s}_j$  es una medida de la inconsistencia del punto, que permite una valoración para el conjunto de todos los datos de un mismo sistema, mediante:

$$\hat{s} = 100 \cdot \sum_{j=1}^N |\hat{s}_j| / N \quad (31)$$

siendo  $N$  es el número de datos experimentales. El parámetro  $\varepsilon$  de (30) se corresponde con las ecuaciones (16) y (17).

Finalmente, un tercer aspecto es considerado en esta nueva propuesta del "test de Kojima", definido como "test de disolución infinita". No obstante, cuando se complete el resumen que aquí se presenta, se aprecia claramente que se trata, en todo caso, de una forma del test de "composición-resolución" de Van Ness, aplicado a las zonas de dilución infinita. Esta inclusión consiste en comprobar que los datos experimentales cumplen con las condiciones de contorno de las propiedades de exceso. La condición fundamental, es decir, que la función de exceso se anula en los extremos de composición, que representan a los componentes puros, se cumple habitualmente, siempre y cuando las series experimentales no estén aquejadas de graves errores. Sin embargo, existe una condición adicional, que debe cumplirse en las regiones de disolución diluida,

$$\left( \frac{g^E}{x_1 x_2} \right)_{x_1=0} = \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{x_1=0} = \ln \gamma_1^\infty; \quad \left( \frac{g^E}{x_1 x_2} \right)_{x_1=1} = \ln \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)_{x_1=1} = \ln \gamma_2^\infty \quad (32)$$

que es mucho más sensible a las imperfecciones del procedimiento empírico y solo se cumple para datos de buena calidad. Kojima y col. [7] proponen como una forma de comprobación de la calidad de los datos, la utilización de esta condición de contorno, adaptada mediante las expresiones:

$$T_1^* = \left[ \left( \frac{g^E}{x_1 x_2} \right)_{x_1=0} - \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{x_1=0} \right] / \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{x_1=0} \quad (33)$$

$$T_2^* = \left[ \left( \frac{g^E}{x_1 x_2} \right)_{x_1=1} - \ln \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)_{x_1=1} \right] / \ln \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)_{x_1=1} \quad (34)$$

definiéndose las siguientes cantidades para valorar la inconsistencia:

$$T_1^* = 100 \cdot |T_1| \quad (35)$$

$$T_2^* = 100 \cdot |T_2| \quad (36)$$

La resolución de los diferentes cálculos que componen el "test de Kojima" requiere de la realización de correlaciones previas de los datos experimentales. Concretamente, los autores proponen la utilización de la ecuación de Redlich-Kister, en la forma extendida propuesta por Chao [15] y Ochi y Lu [16], para la función de Gibbs,

$$g^E/RT = x_1 x_2 \left[ g_{\phi} + g_{\phi} (x_1 - x_2) + g_{\phi_2} (x_1 - x_2)^2 + \dots \right] \quad (37)$$

$$\ln(\gamma_1/\gamma_2) = \gamma_{\phi} + \gamma_{\phi} (x_1 - x_2) + \gamma_{\phi_2} (6x_1 x_2 - 1) + \dots \quad (38)$$

donde  $g_{\phi}$  y  $\gamma_{\phi}$  son, respectivamente, los parámetros de ajuste de  $g^E/RT$  y de los  $\ln \gamma_i$ , los cuales deben determinarse de manera independiente, correlacionando los valores obtenidos de la experimentación. Para la evaluación de las entalpías de exceso,



necesarias en los cálculos isobáricos, Kojima y col. [7] proponen utilizar una correlación con la misma expresión matemática dada por la ecuación (37):

$$h^E = x_1 x_2 [h_{e_1} + h_{e_2} (x_1 - x_2) + h_{e_3} (x_1 - x_2)^2 + \dots] \quad (39)$$

donde los coeficientes  $h_{e_i}$  son funciones lineales de la temperatura,

$$h_{e_i} = h_{e_i} T + h_{e_{i0}} \quad (40)$$

Finalmente, la pendiente de la temperatura respecto a la composición ( $dT/dx_1$ ), se realiza utilizando una correlación independiente de dichas variables:

$$T = x_1 T_1^\circ + x_1 T_2^\circ + \Delta T \quad (41)$$

donde las  $T_i^\circ$  son las temperaturas de ebullición del compuesto  $i$  a la presión de trabajo y  $\Delta T$  es una función conveniente de la temperatura y composición.

#### 2.4. Test de Wisniak

Los test de consistencia presentados hasta aquí poseen un cierto grado de incertidumbre no relacionada directamente con los datos sino con el procedimiento de evaluación. La utilización de una correlación satisfactoria o de métodos numéricos avanzados (según el caso) disminuye la importancia de estos errores de "resolución". Por tanto, es mejor definir un test de consistencia que dependiese exclusivamente de información empírica perteneciente a la disolución o a los compuestos puros. Esta premisa es una justificación del test de consistencia elaborado por Wisniak [17]. La propuesta de Wisniak parte de la relación que define la función de energía de Gibbs de exceso:

$$g^E/RT = \sum x_i \ln \gamma_i = \sum x_i \ln(\gamma_i p_i/x_i p_i^\circ) \quad (42)$$

Wisniak [17] propone incluir en la modelización de  $p/p_i^\circ$ , incluida en (42), la ecuación de Clausius-Clapeyron, asumiendo que se cumplen dos condiciones: que el volumen molar de la fase líquida del compuesto puro se considera despreciable respecto al de la fase vapor, y que la entalpía de vaporización del compuesto puro es constante en todo el intervalo, es decir:

$$\ln \frac{p}{p_i^\circ} = \frac{\Delta h_i^{vap}(T_i^\circ - T)}{RTT_i^\circ} \quad (43)$$

donde  $\Delta h_i^{vap}$  es la entalpía de vaporización del compuesto puro a su temperatura de ebullición. Por conveniencia, la entalpía de vaporización se sustituye por la entropía de vaporización  $\Delta s_i^{vap}$ :

$$\ln \frac{p}{p_i^\circ} = \frac{\Delta s_i^{vap}(T_i^\circ - T)}{RT} \quad (44)$$

sustituyendo esta ecuación en la relación dada por la ecuación (42)

$$g^E = \sum x_i \Delta s_i^{vap}(T_i^\circ - T) + RT \sum x_i \ln(\gamma_i/x_i) \quad (45)$$

Para simplificar la expresión (45) se definen dos nuevas funciones matemáticas:

$$\Delta s = \sum x_i \Delta s_i^{vap} \quad (46)$$

$$w = \sum x_i \ln(\gamma_i/x_i) \quad (47)$$

combinando estas funciones con la (45) y despejando la temperatura del sistema:

$$T = \sum x_i \Delta s_i^{vap}(T_i^\circ - T)/\Delta s - g^E/\Delta s + RTw/\Delta s \quad (48)$$

Reordenando esta última ecuación se establece una condición de consistencia, definiendo las cantidades:

$$L_i = \sum x_j \Delta s_j^{vap}(T_i^\circ - T)/\Delta s - T \quad (49)$$

$$W_i = g^E/\Delta s - RTw/\Delta s \quad (50)$$

La consistencia de los datos requiere que se cumpla  $L_i = W_i$ , por lo que la diferencia entre las ecuaciones (49) y (50) se utiliza como una relación de inconsistencia puntual. Los valores discretos de  $L_i$  y  $W_i$  permiten definir un test global de consistencia, mediante su integración en todo el rango de composiciones;

$$L = \int_{x_1=0}^{x_1=1} L_i dx_i \quad W = \int_{x_1=0}^{x_1=1} W_i dx_i \quad (51)$$

definiendo una función de inconsistencia global como:

$$D = 100 \frac{|L - W|}{L + W} \quad (52)$$

cuyo valor no debe exceder de 3. El "test de Wisniak" expuesto supone una interesante herramienta para experimentador que desea comprobar los datos extraídos del laboratorio. En general, siempre y cuando se opere dentro de los límites impuestos por la ecuación de Clausius-Clapeyron, es posible emplear este test en un procedimiento de reducción de datos. Este método tiene la ventaja de que es aplicable a sistemas multicomponentes y que es a la vez test punto a punto e integral.

#### 2.5. El test "directo" de Van Ness

En la "Rossini Lecture" de la 13th International Conference on Chemical Thermodynamic (Clermont-Ferrand, Francia, 1994) Van Ness [18] presentó una forma práctica de test de consistencia basado estrictamente en la ecuación de Gibbs-Duhem. El origen matemático de este test se sitúa en la derivada directa de la función de energía de Gibbs de exceso, de la que proviene la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\frac{d(g^E/RT)}{dx_1} = \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) + \varepsilon \quad (53)$$

donde, aceptando que la función adimensional de Gibbs de exceso se calcula a partir de los coeficientes de actividad mediante la ecuación (42), la derivada de (53), aplicable a los datos experimentales, produce:

$$\frac{d(g^E/RT)}{dx_1} = \ln\left(\frac{\gamma_{1,exp}}{\gamma_{2,exp}}\right) + x_1 \frac{d \ln \gamma_{1,exp}}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_{2,exp}}{dx_1} + \varepsilon \quad (54)$$

donde  $\varepsilon$  tiene el mismo significado que en las ecuaciones (16) y (17), el subíndice "exp" se refiere a la cantidad experimental. Restando ahora esta ecuación a la (53):

$$\frac{d(g^E/RT)}{dx_1} - \frac{d(g_{exp}^E/RT)}{dx_1} = \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) - \ln\left(\frac{\gamma_{1,exp}}{\gamma_{2,exp}}\right) - x_1 \frac{d \ln \gamma_{1,exp}}{dx_1} - x_2 \frac{d \ln \gamma_{2,exp}}{dx_1} + \varepsilon \quad (55)$$

$$\text{da lugar a: } \frac{d(\delta g^E/RT)}{dx_1} = \delta \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) - x_1 \frac{d \ln \gamma_{1,exp}}{dx_1} - x_2 \frac{d \ln \gamma_{2,exp}}{dx_1} + \varepsilon \quad (56)$$

considerando los residuales de la función adimensional de Gibbs. Cuando una serie de datos se correlacionan usando como FO una expresión similar a la ecuación (26) para los  $\delta g^E/RT$ , con un buen ajuste, se obtiene una distribución de residuos uniforme para



$g^E/RT$ . Asumiendo que esa distribución es consecuencia de errores aleatorios en la experimentación  $y$ , por tanto inevitables, se considera que  $\delta g^E/RT=0$ , la ecuación (56) se reduce a:

$$\delta \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = x_1 \frac{d \ln \gamma_{1,exp}}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_{2,exp}}{dx_1} - \varepsilon \quad (57)$$

El miembro de la derecha de la ecuación (57) es exactamente la ecuación de Gibbs-Duhem. Por tanto, el residual  $\delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)$  y su distribución alrededor de cero constituye una evaluación de la inconsistencia del sistema en estudio.

## 2.6. Otros ejemplos de test de consistencia

Los procedimientos descritos en secciones anteriores constituyen un conjunto de los métodos más utilizados. Sin embargo, esto no excluye a otros recogidos en la literatura, por lo que, en apartados sucesivos se dan detalles de otros ejemplos con algún breve comentario de su empleo.

### 2.6.1. Test local de Stevenson y Sater

En 1966, F.D. Stevenson y V.E. Sater [19] propusieron un test de consistencia sencillo, fundamentado en la integración directa, entre dos valores, de la ecuación de Gibbs-Duhem (1). Así pues, la ecuación base de este test es análoga a la ecuación (2), pero aplicada al rango dado por cada pareja consecutiva de puntos:

$$x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \Big|_{x=a}^{x=b} - \int_a^b \ln \gamma_1 / \gamma_2 dx_1 - \int_a^b \varepsilon dx_1 = 0 \quad (58)$$

donde  $\varepsilon$  se corresponde con la definición dada en (16) y (17), de acuerdo a la naturaleza de los datos experimentales. Se define una función de inconsistencia para este test,  $F_{ss}$ , aceptando que para datos medidos la ecuación (58) no se cumple exactamente:

$$F_{ss} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \Big|_{x=a}^{x=b} - \int_a^b \ln \gamma_1 / \gamma_2 dx_1 - \int_a^b \varepsilon dx_1 \quad (59)$$

La propuesta de Stevenson y Sater no aporta grandes innovaciones, si bien el método es una herramienta sencilla y relativamente exacta para obtener una medida local de la consistencia de datos de ELV. Evidentemente, la resolución de (59) requiere de algún modelo que permita llevar a cabo la integración; de su adecuada elección y aplicación trasciende que dicho test tenga una efectividad real.

### 2.6.2. Test de Lieberman y Fried

En 1972 Lieberman y Fried [20] propusieron un método para analizar la consistencia de datos de cualquier propiedad de exceso, incluyendo datos de ELV, mediante una forma de la ecuación de Gibbs-Duhem. La propuesta de los autores presenta ciertas cualidades que pueden considerarse positivas, si bien el método no llega a ser sino una generalización del test de las áreas.

### 2.6.3. Test de Dohnal y Fenclová

La gran mayoría de los autores plantean el problema de la consistencia termodinámica desde una perspectiva numérica lo que, con frecuencia, conduce a condiciones de consistencia (o más bien, tolerancia de la inconsistencia) poco rigurosas, e incluso ambiguas. Se puede conseguir mayor rigor planteando el mismo desde un

punto de vista estadístico. Esta es la propuesta que justifica el trabajo de Dohnal y Fenclová (1985) [21], cuyo test constituye una de las pocas contribuciones con base estrictamente estadística al problema de la consistencia termodinámica.

Los autores recurren al concepto de "error local"  $\zeta$ , propuesto por McDermott y Ellis (1965) [22] y desarrollado posteriormente por Ulrichson y Stevenson (1972) [23]. En su definición,  $\zeta$  se propone como una medida de la desviación "local" de la ecuación de Gibbs-Duhem, siempre y cuando se defina en base a ella o mediante una expresión que la tenga implícita. La elaboración matemática del test es compleja. La idea relevante de la propuesta de Dohnal y Fenclová es la utilización de procedimientos estadísticos rigurosos para evaluar los resultados de la consistencia.

### 2.6.4. El test de Kollar-Hunek

Al margen del método propuesto por Fredenslund, otros autores se inspiraron en la obra de Van Ness para proponer un test de consistencia. De ellos, el de mayor relevancia es, probablemente, el de Kollar-Hunek y col. [24]. Este trabajo, si bien contiene una interesante aportación a la consistencia de sistemas isobáricos y a sistemas inmiscibles, el aspecto más notorio es el refinamiento con el que se evalúa la función de consistencia y que se hace más necesaria al introducir la corrección de la fase vapor vía el coeficiente de fugacidad. La justificación del trabajo se centra en la búsqueda de un modelo de correlación que produzca errores poco significativos sobre el test de consistencia, minimizando así la perturbación ocasionada por los mismos. En otros métodos, como el de Fredenslund y col. [14], Fabries y Renon [25], Pheneloux y col. [26], la interpolación de datos necesaria para la evaluación de la consistencia a través de la ecuación (25), dependiendo del modelo utilizado para la función de Gibbs adimensional, se tiene un elevado error numérico que no está relacionado con los valores experimentales. Los métodos de interpolación mediante polinomios-spline, permite solventar parte de este problema. Estos polinomios fueron utilizados por Van Ness [13], pero únicamente aplicados a sistemas iso- $T$ . Kollar-Hunek y col. [24] propusieron un método más general aplicable a sistemas iso- $T$  e iso- $p$ .

En líneas generales, la propuesta de Kollar-Hunek y col [24] resulta adecuada para analizar la inconsistencia de datos iso- $p$  ELV. La propuesta de realizar la evaluación sin utilizar modelos de  $g^E$  posee un interés especial debido a que se elimina una fuente de error propia del método. Las ventajas de las funciones de interpolación tipo spline sobre los polinomios ordinarios son bien conocidas, y está fuera de lugar aquí presentar un estudio detallado. No obstante, la complejidad de una función spline la hace poco recomendable en labores de modelización de sistemas fluidos para aplicaciones prácticas. Además, la gran flexibilidad de la función spline garantiza que la correlación se aproxime a todos los datos que se utilicen, por lo que los valores erróneos pueden dar lugar a consecuencias no aceptables.

### 2.6.5. Test de Simoiu

La evaluación de la entalpía de exceso para satisfacer con exactitud la ecuación de Gibbs-Duhem ha sido una de las cuestiones mayormente discutidas por los investigadores en la evaluación de la consistencia termodinámica. Simoiu y col. [27] proponen una forma de test de consistencia que busca eliminar esta dificultad. Su intención es plantear la ecuación de Gibbs-Duhem desde el punto de vista de la fase vapor, utilizando para ello la ecuación de coexistencia propuesta por Van Ness [11]. El



enfoque de Simoiu es original y supone una aportación al problema de la consistencia termodinámica.

### 2.6.6. Test de Eubank

Eubank y col. [28] proponen un sencillo método de test de consistencia, de rápida aplicación, aunque bajo la aceptación de varias simplificaciones cuya validez debe ser objeto de un análisis más riguroso.

### 2.6.7. Test de Marichinev

Aunque se trata de una nueva modificación del test de Herington, Marichinev [29] utiliza las ecuaciones termodinámicas que relacionan los coeficientes de actividad con las propiedades experimentales, resultando un test de aplicación más directa aunque con los mismos inconvenientes que el test de las áreas tradicional.

### 2.6.8. Test de Kato

Saturo Kato [30] propone un método de consistencia basado en la modelización de los datos de ELV mediante la ecuación de Margules con dos parámetros, que se identifican con los coeficientes a dilución infinita. Partiendo de esta hipótesis, se resuelve la ecuación de Gibbs-Duhem mediante un procedimiento lineal simple.

## 3. Comentarios y conclusiones

La literatura presenta un número elevado de escritos (entre libros y artículos de investigación) dedicados al análisis de la consistencia termodinámica de datos de equilibrio de fases. Tratar de recoger aquí, en este “review”, todos los métodos que han sido propuestos a lo largo de los últimos 60 años haría interminable este artículo, si bien consideramos que los analizados suponen una muestra representativa importante.

Esta claro que no existe una respuesta definitiva al problema que se plantea sobre la consistencia, cuando se trata de verificar datos de equilibrio de fases. Algunos de los procedimientos aquí planteados “resuelven” rechazar series de datos que contienen elevados errores y, por el contrario, aceptar aquellos que cumplan con la condición/valoración establecida. Algunos resultados se sitúan en un intervalo con límites definidos, siendo entonces muy subjetiva la consideración de consistencia o inconsistencia para un determinado caso. Por todo ello, es recomendable que, en un análisis de consistencia, se utilicen varios de los test propuestos (incluso considerando aquellos que presenten diferentes desarrollos formales). La consecución de resultados muy diferentes con distintos procedimientos (casos que se presentan con frecuencia), no lleva a una conclusión clara sobre la serie de datos analizados, sin disponer de una justificación previa relativa a los intereses del investigador. Para llevar a cabo la validación termodinámica de datos de equilibrio, es usual el empleo simultáneo de varios de los procedimientos indicados en esta revisión, recomendándose los métodos de: Wisniak [6], el de dilución infinita de Kojima [7], el de Fredenslund y col. [14], y el directo de Van Ness [18]. La combinación de diferentes resultados cubre así diferentes aspectos termodinámicos.

Por último, un breve comentario para indicar que el análisis de la consistencia de datos de equilibrio de fases no es una temática cerrada, por el contrario, son interesantes todas aquellas contribuciones que aclaren las diferentes cuestiones que se plantean.

Desde hace años, muchos investigadores, interesados en esta temática, han estado publicando metodologías diversas. Así, adicionalmente a los trabajos mencionados en la sección 2, desde el trabajo de Edmister y Robinson [31] en 1963, Tao [32] en 1964, hasta uno reciente de Carrero-Manilla y col. [33], la literatura contiene muchos otros, algunos de los cuales con interesantes contribuciones.

### Lista de símbolos

$A, B, C$	parámetros ajustables de la ecuación (22)
$\hat{A}$	área calculada mediante la ecuación (5)
$\hat{A}$	área normalizada según la ecuación (29)
$A^+$	sección positiva del área de la ecuación (5)
$A^-$	sección negativa del área de la ecuación (5)
$a_k$	parámetros de correlación de la ecuación (27)
$D$	parámetro inconsistencia del test de Wisniak, ecuación (52)
$g^E$	energía de Gibbs de exceso ( $J \cdot mol^{-1}$ )
$H$	parámetro de áreas de Herington, ecuación (6)
$\Delta h_i^{vap}$	entalpía de vaporización del compuesto i ( $J \cdot mol^{-1}$ )
$h^E$	entalpía molar de exceso ( $J \cdot mol^{-1}$ )
$h_{eq}$	parámetros ajustables de las ecuaciones (39,40)
$I_0$	valor en $x_1=0$ de una recta tangente a $g^E/(RTx_1x_2)$
$I_1$	valor en $x_1=1$ de una recta tangente a $g^E/(RTx_1x_2)$
$I_i^*$	parámetro de inconsistencia del test de dilución infinita de Kojima
$\hat{I}_i^*$	normalización de $I_i^*$
$J$	parámetro de corrección entálpica de Herington, ecuación (7)
$L$	función definida por la ecuación (51)
$L_i$	función definida por la ecuación (49)
$L_k$	coeficiente del polinomio de Legendre de orden k
$N$	número de puntos experimentales
$n$	número de componentes de una solución
FO	función objetivo
$p$	presión (kPa)
$p_i^o$	Presión de vapor del componente i, (kPa)
$R$	constante de los gases ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )
$\hat{s}$	parámetro de inconsistencia del test punto-a-punto de Kojima
$\hat{s}_j$	parámetro de inconsistencia de la ecuación (30) para el punto i
$\Delta s$	entropía de vaporización de la mezcla ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )
$\Delta s_i^{vap}$	entropía de vaporización del compuesto i ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )
$T$	temperatura (K)
$T^o$	temperatura de ebullición de i a la presión del sistema (K)
$\Delta T$	función de corrección de la temperatura en la ecuación (41) (K)
$v_i^E$	volumen molar de exceso ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )
$x_i$	fracción molar del compuesto i en fase líquida homogénea
$x_i^I$	fracción molar del compuesto i en la fase I
$x_i^{II}$	fracción molar del compuesto i en la fase II

$x_i^s$  fracción molar del compuesto  $i$  en el estado  $s$   
 $y_i$  Fracción molar en la fase vapor del compuesto  $i$   
 $W$  función definida por la ecuación (51)  
 $W_i$  función definida por la ecuación (50)  
 $w$  función definida por la ecuación (47)

### Letras griegas

$\alpha$  valor en  $x_1=1$  de una recta tangente a  $g^E/(RT)$   
 $\beta$  valor en  $x_1=0$  de una recta tangente a  $g^E/(RT)$   
 $\delta$  parámetro de inconsistencia del test de las áreas  
 $\mathcal{E}$  residual de la función  $f$   
 $\varepsilon$  parámetro de las ecuaciones (18) y (195), definidos en (16) y (17)  
 $\zeta$  parámetro del error local  
 $\Phi_i$  coeficiente de fugacidad del compuesto  $i$  en una solución  
 $\phi_i$  coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en estado puro  
 $\gamma_i$  coeficiente de actividad del componente  $i$

### Subíndices

cal valores obtenidos mediante un procedimiento de cálculo  
 exp valores experimentales  
 max valor máximo de un conjunto  
 min valor mínimo de un conjunto

### Bibliografía

- [1] Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill, Inc. (2005).
- [2] Herington, E.F.G. *Nature*. **1947**, *160*, 610-611.
- [3] Redlich, O.; Kister, A. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40*, 341-345.
- [4] Herington, E.F.G. *J. Inst. Pet.* **1951**, *37*, 457-470.
- [5] Herington, E.F.G. *J. Appl. Chem.* **1968**, *18*, 285-291.
- [6] Wisniak, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 177-180.
- [7] Kojima, K.; Moon, H. M.; Ochi, K. *Fluid Phase Equilib.* **1990**, *56*, 269-284.
- [8] Wisniak, J.; Apelblat, A.; Segura, H. *Phys Chem Liq.* **1997**, *35*, 1-58.
- [9] Samuels, M. R.; Ulrichson, D. L.; Stevenson, F. D. *AIChE J.* **1972**, *18*, 1004-1009.
- [10] Redlich, O.; Kister, A. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40*, 345-348.
- [11] Van Ness, H. *Chem. Eng. Sci.* **1959**, *11*, 118-124.
- [12] Van Ness, H.; Mrazek, R. *AIChE J.* **1959**, *5*, 209-212.
- [13] Van Ness, H.; Byer, S.M.; Gibbs, R.E. *AIChE J.* **1973**, *19*, 238-244.
- [14] Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC a group-contribution method, 1<sup>st</sup> edition, Elsevier, (1977).
- [15] Chao, K. *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51*, 93-94.
- [16] Ochi, K. Lu, B. C. *Fluid Phase Equilib.* **1977**, *1*, 185-200.
- [17] Wisniak, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1531-1533.
- [18] Van Ness, H.C. *J. Chem. Thermodyn.* **1995**, *27*, 113-134.
- [19] Stevenson, F. D.; Sater, V.E. *AIChE J.* **1966**, *12*, 586-588.
- [20] Liebermann, E.; Fried, V. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1972**, *11*, 280-281.

- [21] Dohnal, V.; Fenclova, D. *Fluid Phase Equilib.* **1985**, *21*, 211-235.
- [22] McDermott, C.; Ellis, S. *Chem. Eng. Sci.* **1965**, *20*, 293-296.
- [23] Ulrichson, D.L.; Stevenson, F.D. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1972**, *11*, 287-293.
- [24] Kollar-Hunek, K.; Kemedi, S.; Heberger, K. *Fluid Phase Equilib.* **1986**, *27*, 405-425.
- [25] Fabries, J.; Renon, H. *AIChE J.* **1975**, *21*, 735-743.
- [26] Peneloux, A.; Deyrieux, E.; Canals, E.; Neau, E. *J. Chim. Phys.* **1976**, *73*, 706-716.
- [27] Simoiu, L.; Trandafir, I.; Popescu, G. *J. Therm. Anal. Cal.* **1998**, *52*, 1023-1035.
- [28] Eubank, P. T.; Lamonte, B. G.; Alvarado, J. *J. Chem. Eng. Data.* **2000**, *45*, 1040-1048.
- [29] Marinichev, A. *Russ. J. Appl. Chem.* **2004**, *77*, 891-895.
- [30] Kato, S. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *297*, 192-199.
- [31] Edmister W.C.; Robinson, R.L. *Chem. Eng. Progress. Am. Inst. Chem Eng.* **1963**, *59*, 11-22.
- [32] Tao, L.C. *Ind. Eng. Chem.* **1964**, *56*, 36-41.
- [33] Carrero-Mantilla, J.; Ramirez-Ramirez, D.J.; Suarez-Cifuentes, J.F. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, *412*, 158-167.



### 3.1.3. Descripción y objetivos de los artículos 2 y 3

En esta sección se reproducen dos artículos publicados en el *Journal of Chemical Thermodynamics*, ambos realizados por invitación del editor Prof. Ron Weir. El primero, denominado “**A fresh look at the thermodynamic consistency of vapour-liquid equilibria data**”, con el objetivo de orientar a los investigadores del campo de la termodinámica aplicada y relacionada con el ELV, sobre el empleo riguroso de los test allí descritos, así como interpretar adecuadamente las diferentes métodos empleados para valorar la consistencia de datos. Se resalta, como aspecto importante, la experiencia de los investigadores que apliquen el método, no solo para decidir si los resultados numéricos de los test implican o no consistencia, sino para localizar los posibles defectos o características de las series de datos, que producen valoraciones positivas o negativas en cada caso.

En el trabajo se insiste en la necesidad de realizar numerosas representaciones gráficas de los datos obtenidos, inspeccionando cuidadosamente cada una de ellas para lograr una reducción visual de los valores más adecuados y muestras de incoherencias. Realizado este tratamiento previo, es posible aplicar los test de forma algo más rigurosa.

Uno de los aspectos más valorados del trabajo son las recomendaciones prácticas de cada uno de los procedimientos, haciendo especial énfasis en las ventajas e inconvenientes de cada uno de los métodos, desde el punto de vista de su aplicación. Se utilizan series de datos, tomados de la literatura, para ilustrar la aplicación de los diferentes métodos. Con este trabajo también se pretende advertir a otros investigadores del empleo no adecuado de determinados procedimientos (algunos de ellos muy utilizados precisamente por su simplicidad), que están faltos de rigor. Esto, que probablemente está más relacionado con costumbres adquiridas en los colectivos de investigación que con la pretensión de ocultar problemas de consistencia, es una práctica que debe ser eliminada, para disponer de datos de probada calidad en las publicaciones científicas.

El análisis de la consistencia no es una cuestión trivial y la metodología que se recoge en el *artículo 2* que se ha elaborado se entiende como una exposición de requisitos mínimos que debe superar la serie de datos obtenidos en ELV para ser aceptada.

El *artículo 3* supone una aplicación práctica del artículo anterior sobre una serie de datos experimentales publicado en una de las revistas del área. De los muchos artículos publicados anualmente, se escogió un caso interesante para evaluar la calidad de los datos determinados por **Zhang y col. (2016)**.



## 3.1.4. Artículo 2

Contents lists available at ScienceDirect

**J. Chem. Thermodynamics**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jct](http://www.elsevier.com/locate/jct)

**A fresh look at the thermodynamic consistency of vapour-liquid equilibria data**

Jaime Wisniak<sup>a,\*</sup>, Juan Ortega<sup>b</sup>, Luis Fernández<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva 84105, Israel

<sup>b</sup> Grupo de Ingeniería Térmica, 35071 Parque Científico-Tecnológico, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain

**ARTICLE INFO**

**Article history:**

Received 6 October 2016

Received in revised form 22 October 2016

Accepted 25 October 2016

Available online 26 October 2016

**Keywords:**

Thermodynamic consistency

VLE

Gibbs-Duhem equation

Herington test

Kojima test

Redlich-Kister test

Van Ness test

Wisniak test

McDermott-Ellis test

**ABSTRACT**

Design of a separation unit requires real information about the phase equilibrium of the system being handled. Accurate equilibrium data allows the best design from a thermodynamic viewpoint and contributes to a better knowledge about the behaviour of fluids and their mixtures. The principles behind the concept of thermodynamic consistency are presented and discussed. The present state of the art shows that no definite test is available for insuring the quality of the measured values. The main available procedures for testing the consistency of vapour-liquid equilibrium (VLE) data at constant temperature or pressure are reviewed and analysed and recommendations provided for their proper use, for the presentation of VLE results, and also some possible means for determining their quality. Suitable examples are provided about the adequate use of the available tests and about their misuse.

© 2016 Elsevier Ltd.

Nomenclature	
$A$	area
$A_1, A_2$	area described in Eqs. (19)–(22)
$A^*$	positive area, Eq. (15)
$A^-$	negative area, Eq. (15)
$a_i$	coefficient of the Legendre polynomial, Eq. (22)
$A_1, B_1, C_1$	coefficients of Antoine equation
$cal$	calculated value
$D$	coefficient defined by Eq. (12)
$exp$	experimental value
$f_i^s$	fugacity of component $i$ in the standard state, kPa
$J$	area difference, given by Eq. (20)
$J_i$	parameter defined by Eq. (21)
$L_i$	Legendre polynomial of order $k$
$NRTL$	non-random two liquid
$n$	number of experimental points or number of components in Eq. (54)
$p$	pressure/kPa
$p_i^s$	vapour pressure of pure component $i$ /kPa
$R$	universal gas constant/ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$T$	absolute temperature/K
$T^b$	boiling point of pure component $i$ /K
$VLE$	vapour-liquid equilibrium
$W_i$	parameter defined by Eq. (34)
$x$	mole fraction in liquid phase
$y$	mole fraction in vapour phase
$v^E$	molar excess volume/ $m^3 \cdot mol^{-1}$
$h^E$	molar excess enthalpy/ $J \cdot mol^{-1}$
$g$	Gibbs function of mixing/ $J \cdot mol^{-1}$
$g^E$	excess Gibbs function/ $J \cdot mol^{-1}$
$g_{max}^E$	maximum value of $g^E$ / $J \cdot mol^{-1}$
$h_{max}^E$	maximum value of $h^E$ / $J \cdot mol^{-1}$
$\Delta h^{vap}$	vapourisation enthalpy/ $J \cdot mol^{-1}$
$\Delta h^o$	vapourisation enthalpy of pure component $i$ at operating pressure/ $J \cdot mol^{-1}$
$\Delta S_i^o$	pressure/ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$\Delta S^o$	parameter defined by Eq. (31)/ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Greek letters	
$\gamma$	activity coefficient
$\omega$	weighted volatility, defined by Eq. (30)
$\Phi_i$	fugacity coefficient of component $i$ in the gas phase/kPa
$\Sigma$	total area of the $\ln(\gamma_i/\gamma_2)$ plot
$\theta$	temperature difference/K

## 1. Introduction

Separation operations play a central role in the practice of chemical engineering. Their purpose is to modify the composition of the solutions present in different streams, generating new fluxes having a higher concentration of one or more components. These separations are not spontaneous and are usually based on phase equilibrium phenomena. Engineering design of these processes requires equipment that takes into account the thermodynamic and hydrodynamic behaviour of the pertinent streams. For example, in a distillation process, the first factor defines the height of the column, and the second, the diameter of the same. In this situation, application of thermodynamic principles provides information of how the different components will split between one or more liquid phases and a vapour one, once phase equilibrium has been achieved at a given temperature and pressure. The appropriate equilibrium data are obtained on a laboratory scale, using equipment especially designed for this purpose. The initial reduction of the information, the experience of the operator, and the quality of the equipment (including the pertinent analytical procedures and techniques), does not insure that the resulting data satisfy the rules of thermodynamics. Tassios [1] has clearly described the importance of using accurate values of the activity coefficients in the design of a distillation tower. He has listed the percentage changes that take place in the size and cost of this separation unit when making an error of 10% in the calculation of the activity coefficients, for separations of various difficulty levels (very easy, easy, difficult, and very difficult). For example, when the separation is very easy (relative volatility much larger than 1), the size of the column increases by 3% and the cost of the column by 2%. For very difficult separations (relative volatility close to 1), the pertinent changes are both 100%.

Over the years near 20 techniques and tools have been developed to test the so-called thermodynamic consistency of the phase equilibrium data (mostly for vapour-liquid equilibrium, VLE, see Refs. [2–15]), and a previous publication has given a detailed description and analysis of most of them [16]. Very few of these

exams have survived the test of time, and of the remaining ones, one, which has been proved to be wrong [17] (and is also wrongly applied [18]) and another, based on partially inadequate principles [15], continue to be used. The use of liquid as well as supercritical gas extraction techniques is increasing and this has generated intensive research on the determination of liquid-liquid (LLE) and solid-gas (SGE) equilibrium data, in order to find the appropriate entrainers. Unfortunately, for these operations there has been little progress in the development of methods for determining the thermodynamic quality of this sort of data.

In this contribution we analyse the different procedures being presently employed to verify the consistency of phase equilibrium data, their advantages and disadvantages, as well as drawing consequences regarding the state of the art.

## 2. Thermodynamic background

The Gibbs-Duhem equation, in its general and restricted form, is the best tool for understanding the complexity of the problem [19]:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = \frac{p^s}{RT} dp - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (\text{general form}) \quad (1)$$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0, \quad (\text{form restricted to constant } p \text{ and } T) \quad (2)$$

where  $\gamma_i$  is the activity coefficient of component  $i$  in a multicomponent solution of composition  $x_i$ , and  $p^s$  and  $h^E$  are, respectively, the excess volume and enthalpy in the mixing process. Combining Eq. (1) with

$$g^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (3)$$

yields an alternative expression for the general Gibbs-Duhem equation, written as a function of the excess properties:

$$d \left( \frac{g^E}{RT} \right) = \frac{v^E}{RT} dp - \frac{h^E}{RT^2} dT + \sum \ln \gamma_i dx_i \quad (4)$$

\* Corresponding author.

E-mail address: [wisniak@ocxchange.lga.ac.il](mailto:wisniak@ocxchange.lga.ac.il) (J. Wisniak).<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2016.10.038>

0021-9614/© 2016 Elsevier Ltd.





## Analysis of the VLE data in "Measurement and correlations of density, viscosity, and vapour-liquid equilibrium for fluoro alcohols"

Jaime Wisniak<sup>a,\*</sup>, Juan Ortega<sup>b</sup>, Luis Fernández<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva 84105, Israel

<sup>b</sup> Grupo de Ingeniería Térmica, 35071-Parque Científico-Tecnológico, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 28 November 2016

Received in revised form 20 December 2016

Accepted 27 December 2016

Available online 28 December 2016

#### ABSTRACT

The vapour-liquid equilibrium results reported by Zhang et al. [1] for the binary systems (methanol (1) + 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol (2)) and (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol (1) + 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol (2)) have been analysed using the data evaluation methodology published recently [2] and found to be unreliable.

#### Keywords:

Thermodynamic consistency

VLE

Fluoro alcohols

Alcohols

### 1. Introduction

Zhang et al. [1] have recently reported vapour-liquid equilibrium (VLE) data at 101.3 kPa for the binaries (methanol (1) + 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol (2)) and (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol (1) + 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol (2)). The pertinent activity coefficients  $\gamma_i$  have been calculated by

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^s} \quad (1)$$

where  $x_i$  and  $y_i$  are the mole fractions of the two phases in equilibrium at  $p$  kPa,  $p_i^s$  kPa the vapour pressure of pure component  $i$  at the equilibrium temperature,  $T$  K, and assuming that at atmospheric pressure the vapour phase behaves ideally. This assumption may be correct for the fluorinated derivatives but probably not so for methanol. The steric structure of the former compounds may prevent the formation of associated species, but this is not the case for methanol, as shown by O'Connell-Fraunholz [3] and Tsionopoulos et al. [4] correlations for the second virial coefficient of 1-alkanols. The authors should have justified their assumption with the proper calculation of the fugacity coefficients. Zhang et al. [1] computed the values of the vapour pressure of the pure fluorinated compounds using the Wagner equation extrapolated to the higher boiling temperatures present in the respective binary systems (the values of the constants were given only for the fluoro alcohols).

\* Corresponding author.

E-mail address: wisniak@exchange.lga.uca.es (J. Wisniak).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2016.12.027>  
0021-9614/© 2016 Elsevier Ltd.

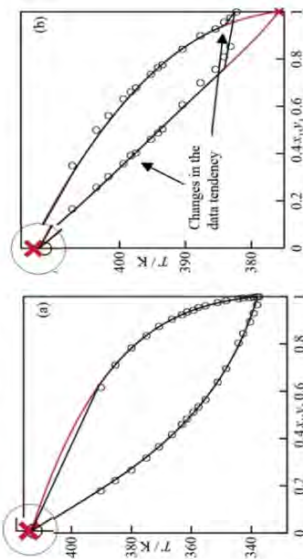


Fig. 1. Representation of the  $T_{xy}$  data measured by Zhang et al. [1] at 101.3 kPa for the binaries: (a) methanol (1) + 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol (2), (b) 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol (1) + 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol (2). (○) experimental values, (●) boiling point calculated by Eq. (8) in Zhang's et al. paper [1]. Curves obtained using the parameters of NRTL equation according to Table 6 (Zhang et al. [1]), (—) line by Zhang et al. [1], (—) line obtained from NRTL model.

of the boiling points leads to activity coefficients equal to 1.000, as required by thermodynamics. Fig. 1 describes the boiling point diagram of the two binary systems. Fig. 1(a) corresponds to the system (methanol + 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol) and shows a coherent behaviour of the data (measured vs calculated). This is not the case for the binary system (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol + 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol), as seen in Fig. 1(b), which shows irregularities in the behaviour of the data, such as extrapolation to the wrong temperature of the pure compound and a change in the tendency of the data, hardly explainable, particularly close to  $x_1 = 0.4$  (the exact location is identified with an arrow in the  $T-x_1$  curve), and of the function  $T = f(y_1)$  before and after  $y_1 = 0.93$ .

### 2. Activity coefficients

Fig. 2 is a plot of the values of the activity coefficients reported by Zhang et al. [1], drawn in ordinary coordinates (instead of semi-logarithmic ones) to emphasize their misbehavior:

Fig. 2 highlights two important defects of the calculated values of the activity coefficients for the system (methanol + 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol). They do not tend to unity in the highly diluted sections and present a significant random error, less evident in Fig. 2(b). In addition, the activity coefficient of (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol + 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol) is not consistent when parameter  $D$  (the relative

ntanol) has a large systematic error caused by wrong use of the equation for its vapour pressure.

### 3. Thermodynamic consistency of the VLE data

The authors claim that their VLE data pass the Herington [5] and the Van Ness point-to-point test [6] and hence should be considered thermodynamically consistent. We have checked this claim and the same results were obtained. However, following the concepts and rules described in a recent publication [2], we have found that the VLE data do not show the minimum requirements established for the phase equilibrium thermodynamic studies. First of all, the Herington method has long been proved to be wrong and as such should not be used [7]. Second, Marilla et al. [8] have shown that the Van Ness test combined with the NRTL equation is not a tool for testing consistency; use of the NRTL model only testifies how well it adjusts the data and no more (this information was available before Zhang's et al. paper; see also Ref. [9]). Application of the methodology indicated previously [2] produces the following results and comments.

#### 3.1. Area test of Redlich-Kister

According to Redlich-Kister [10,11], phase equilibrium data are considered to be consistent when parameter  $D$  (the relative

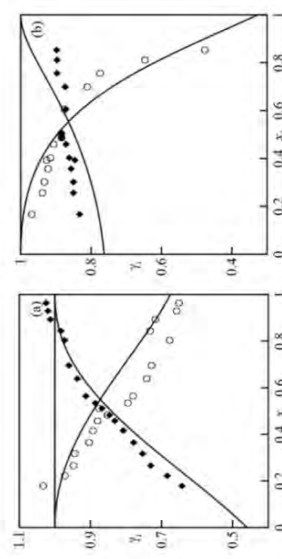


Fig. 2. Plot of the activity coefficients reported by Zhang et al. [1] for the systems: (a) methanol + 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol, (b) 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol + 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol. (○)  $\gamma_1$ , (○)  $\gamma_2$ .

### 3.2. Discusión y conclusiones del contenido del bloque I

De los tres artículos publicados por el autor de este documento de Tesis, y que han sido recogidos en este bloque, pueden dictarse algunos comentarios y conclusiones particulares, integrando así aspectos comunes que se detallan:

Los test analizados aceptan como referente la verificación de la ecuación de Gibbs-Duhem, lo cual supone una condición necesaria y suficiente, independiente de las ecuaciones empleadas en la modelización de las cantidades experimentales. El vehículo que permite verificar los datos experimentales con Gibbs-Duhem en los ELV ( $p, T, x, y$ ) son los coeficientes de actividad, siendo el hecho que propició los métodos conocidos para el test de áreas.

➤ *Una conclusión muy clara, el problema del análisis de la consistencia termodinámica de datos de ELV no ha sido solucionado, a pesar que numerosos investigadores han realizado, y continúan haciéndolo, esfuerzos para ello. Esto, unido a la obligatoriedad de realizar estos estudios en las investigaciones sobre equilibrios de fases, hace que el desarrollo de la temática sea una necesidad por su repercusión en ciertas operaciones unitarias de Ingeniería Química.*

El objetivo del segundo trabajo es orientar a los investigadores en equilibrio de fases de como emplear e interpretar las diferentes metodologías de consistencia. En este sentido, la experiencia de los investigadores es fundamental, no solo para decidir si los resultados numéricos de los test implican o no consistencia, sino para localizar los posibles defectos/características de las series de datos, que producen resultados positivos o negativos según el método. Las conclusiones más destacadas en esta publicación son:

➤ *La necesidad de realizar diferentes representaciones gráficas de los datos, inspeccionando cuidadosamente cada uno de ellas buscando incoherencias. Realizado este tratamiento, es posible una reducción de datos previa y aplicar los test de forma rigurosa.*

➤ *El test de Herington no debería ser empleado para la verificación que se pretende.*

➤ *Ninguno de los métodos presentados en este artículo supone una condición suficiente de consistencia, si bien el empleo de varios proporciona ciertas garantías de la calidad de los resultados. Concretamente, la valoración con el test de áreas, con el de Fredenslund y un tercero, como el directo, Wisniak o Kojima, parece suficiente.*

El tercer artículo es la aplicación práctica de los diferentes métodos expuestos en el artículo 2 a datos reales determinados por **Zang y col. (2017)**. Después de un tratamiento exhaustivo con los diferentes métodos, la conclusión es:

➤ *La utilización, un tanto “ligera”, de métodos de consistencia no es conveniente. La*

*presentación de datos experimentales nuevos por Zang y col. (2017), no ofrece una garantía de calidad, por lo que no deberían ser empleados en cálculos de proceso.*

## BLOQUE II. MODELIZACIÓN

### 3.3. Tratamiento de datos multipropiedad y optimización multiobjetivo

Se ha empleado un modelo termodinámico utilizado en el análisis de la consistencia de datos capaz de reproducir el comportamiento de los diferentes equilibrios de fases que surgen en algunos sistemas (ver **Marcilla y col., 2007**). Además, es necesario que se estime adecuadamente las diferentes propiedades de mezclado de las soluciones. El modelo, ya empleado en un número suficiente de trabajos (**Ortega y col., 2010; Espiau y col., 2011**) ha demostrado una excelente capacidad para reproducir diferentes propiedades en equilibrio de forma simultánea. Por su relevante participación en los trabajos realizados para esta investigación, se muestran los aspectos destacados de su desarrollo y empleo. Al final de esta sección se muestra el *artículo 4*, ejemplo de aplicación práctica y utilidad del modelo aludido.

#### 3.3.1. El modelo multiparamétrico utilizado en esta investigación

El modelo que se presenta surge con la idea inicial de conseguir una relación matemática para la función de Gibbs de un sistema  $n$ -componente. Si lo referimos a la correspondiente función de exceso, es lograr una funcional  $g^E = g^E(x_1, \dots, x_{n-1}, T, p)$ . La base científica del modelo se puede plantear a partir de unas determinadas hipótesis iniciales que recaen en alguna de las propiedades de la materia fluida.

Un concepto importante es el de *fracción activa* de un compuesto en solución, que es la porción con la que una determinada especie participa en el cómputo global de una propiedad termodinámica que surge por el efecto de la disolución/mezclado, dependiendo, por tanto, de la presencia cualitativa y cuantitativa en la misma. Es obvia la dependencia de dicho parámetro con la presión  $p$  y temperatura  $T$  del sistema en estudio. En un sistema monario no tiene sentido el concepto planteado, sin embargo, es importante conocer su participación en el cálculo de una función, o potencial termodinámico cualquiera, para un sistema de  $n$ -componentes. La función potencial, sea “ $\Lambda$ ”, de una especie pura puede escribirse como  $\Lambda(T, p)$ , y su valor es consecuencia de: (a), las características moleculares del compuesto considerado, y (b), de la estructura intermolecular en el estado de agregación que se encuentre. Si se tiene, por ejemplo, un sistema homogéneo de  $n$ -componentes constituido por  $n$  sustancias diferentes ( $i=1, 2, \dots, n$ ), en proporciones indicadas por las correspondientes

fracciones molares de cada componente,  $x_1 \dots x_{n-1}$ . El potencial  $\Lambda(x_1, \dots, x_{n-1}, T, p)$ , asignado a la disolución, dependerá de las hipótesis (a) y (b), pero teniendo en cuenta las interacciones entre moléculas de características diferentes. Es decir, la contribución de cada compuesto a la disolución es función la concentración de moléculas de dicho compuesto  $x_i$ , y de la actividad de sus moléculas. Para considerar este último efecto, a cada compuesto se le asigna un coeficiente de interacción  $v_i$  que describe la influencia de sus moléculas en la cuantificación de la propiedad generada en el proceso de mezcla. De esta forma, se define la fracción activa del compuesto  $i$  como:

$$z_i = \frac{x_i v_i}{\sum_{j=1}^n x_j v_j} = \frac{x_i \left( \frac{v_i}{v_j} \right)}{\sum_{j=1}^n x_j \left( \frac{v_i}{v_j} \right)} = \frac{x_i k^{li}}{\sum_{j=1}^n x_j k^{lj}} \quad (3.1)$$

En este hipotético sistema se admite que cada molécula se encuentra rodeada por otras, que pueden ser o no de la misma sustancia. Es momento de destacar que el/los efecto/s de mezclado se asignan a la propiedad termodinámica de exceso que se evalúa; concretando, se requiere un modelo de disolución referido a un cierto *potencial termodinámico de exceso*,  $\Lambda^E$ . Para ello, una vez se conoce la cantidad efectiva de moléculas  $i$  en la disolución es necesario cuantificar el aporte de cada molécula (o grupo de moléculas) a la cantidad total. El razonamiento que conduce al desarrollo del modelo propuesto se indica a continuación.

Aceptando que las interacciones entre moléculas de diferentes sustancias presentes en una disolución de  $n$ -componentes se clasifican atendiendo al número  $N$  de moléculas que intervienen en las mismas. En las interacciones de segundo orden,  $N=2$ , intervienen dos moléculas, en las de tercer orden,  $N=3$ , serán las generadas por tres moléculas. En general, en las de orden  $N=p$  interactúan  $p$  moléculas pertenecientes a las sustancias  $i_1, i_2, \dots, i_p$ , donde cada  $i_j$  puede tomar un valor entre 1 y  $n$ , excluyéndose que todos los  $i_j$  sean iguales, ya que descartamos, al menos en principio, valorar el efecto que sobre la propiedad de exceso, surge entre moléculas de un mismo compuesto.

Sin embargo, la introducción de una sustancia diferente puede provocar un efecto interaccional entre las moléculas diferentes, que ocasiona un efecto medible en la propiedad de exceso. El análisis combinatorio da el número de posibles de interacciones de orden  $p$  entre  $n$ -sustancias, y viene dado por:  $CR^*(n,p)=CR(n,p)-n$ , y donde  $CR(n,p)$  es el número de combinaciones con repetición de  $n$  elementos tomados de  $p$  en  $p$ ; con el



sustraendo se trata de eliminar el número posible de interacciones con elementos idénticos. Ahora puede representarse un modelo matemático que recoja los efectos de dilución (reflejados macroscópicamente en las denominadas cantidades termodinámicas de exceso). Dicho modelo debe contener las contribuciones, planteadas aditivamente, de cada una de las posibles interacciones de orden  $p$  de las  $n$  fracciones activas  $z_i$ , donde  $p$ , de acuerdo con el planteamiento realizado, toma valores desde 2 hasta  $N$ , el orden de interacción máximo. Un modelo matemático que puede plantearse para una función genérica de exceso  $\Lambda^E$  tiene la forma:

$$\Lambda_{p,N}^E = \sum_{p=2}^N \left[ \sum_{i_1 i_2 \dots i_p \in CR^*(n,p)} a_{i_1 i_2 \dots i_p} z_{i_1} z_{i_2} \dots z_{i_p} \right] \quad (3.2)$$

Donde los parámetros genéricos serán los *coeficientes particulares de influencia* de la combinación  $p$ -aria en la cantidad de exceso que se considere. Al plantear los subíndices de estos coeficientes de la forma  $i_1 i_2, \dots, i_p \in CR^*(n,p)$  se indica que no se considera el orden en el que las moléculas intervienen en una determinada interacción; de lo contrario, la influencia de la ordenación requeriría considerar “estadísticamente” *variaciones con repetición*,  $VR^*(n,p)$ , en lugar de combinaciones,  $CR^*(n,p)$ .

Para conseguir una expresión generalizada del modelo para sistemas complejos y multicomponentes, resulta más adecuado particularizarlo inicialmente a casos sencillos y plantear posteriormente una extensión del mismo. Para el particular de una binaria, con  $n=2$ , en muchas ocasiones es suficiente considerar interacciones de *cuarto orden* como máximo, esto es con  $N=4$ , planteándose entonces para la ecuación (3.2) un conjunto de sumandos que corresponden a interacciones de diferente orden, así:

$$\begin{aligned} \Lambda_{2,4}^E &= (\text{términos de orden 2}) + (\text{términos de orden 3}) + (\text{términos de orden 4}) = \\ &= (a_{12} z_1 z_2) + (a_{112} z_1^2 z_2 + a_{122} z_1 z_2^2) + (a_{1112} z_1^3 z_2 + a_{1122} z_1^2 z_2^2 + a_{1222} z_1 z_2^3) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Pero, como para el caso de una binaria se verifica que:  $z_2=1-z_1$ , la ecuación (3.3) se reescribe como:

$$\Lambda_{2,4}^E = z_1 (1-z_1) \left[ (a_{12} + a_{122} + a_{1222}) + (a_{112} - a_{122} + a_{1122} - 2a_{1222}) z_1 + (a_{1112} - a_{1122} + a_{1222}) z_1^2 \right] \quad (3.4)$$

por lo que el modelo se reduce al polinomio:

$$\Lambda_{2,4}^E = z_1 (1-z_1) \left[ A_0 + A_1 z_1 + A_2 z_1^2 \right] \quad (3.5)$$

siendo los coeficientes  $A_i$  una combinación lineal de los coeficientes particulares de influencia  $a_{ijkl}$ , de la siguiente forma:

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= a_{12} + a_{122} + a_{1222} \\ A_1 &= a_{112} - a_{122} + a_{1122} - 2a_{1222} \\ A_2 &= a_{1112} - a_{1122} + a_{1222} \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

De esta forma, la ecuación (3.5) se generaliza suponiendo cualquier orden de interacción  $N$ ,

$$\Lambda_{2,N}^E = z_1 (1 - z_1) \sum_{i=0}^{N-2} A_i z_1^i \quad (3.7)$$

El significado de los *coeficientes particulares de influencia*, así como su relación con la naturaleza físico-química de las moléculas que intervienen, es un tema de interés, pero queda fuera de los objetivos del trabajo, y por tanto, de esta memoria. De forma práctica, la ecuación (3.7) constituye un modelo flexible y potencialmente útil para el modelado del equilibrio de fases de soluciones. La expresión (3.7) se adapta en las secciones siguientes a las funciones potenciales utilizadas en la temática de este trabajo.

La función de Gibbs de exceso  $g^E$  es una de las cantidades termodinámicas más importantes y fundamental en los estudios de equilibrio de fases. Además, tiene una dependencia natural de las variables intensivas medibles, es decir  $G(p,T)$ . Esto facilita la obtención, por derivación matemática, de otras cantidades termodinámicas. Por ejemplo, la capacidad térmica de exceso  $c_p^E$ , está relacionada con la segunda derivada de  $g^E$ , proporcionando también un importante nexo entre la entalpía  $h^E$  y la entropía  $s^E$ . Suponiendo que  $c_p^E$ , a una composición fija  $x_i$ , es una función de la temperatura, su integración produce una relación para la entalpía de exceso:

$$h^E(T) = \int c_p^E(T) dT \quad (3.8)$$

la relación correspondiente a la función de Gibbs se obtiene resolviendo la ecuación diferencial lineal de primer orden:

$$\frac{dg^E(T)}{dT} = \frac{g^E(T) - h^E(T)}{T} \quad (3.9)$$

Las expresiones utilizadas para correlacionar la capacidad térmica en función de la temperatura, adoptan habitualmente, una forma polinómica potencial en  $T$ :

$$c_p^E(T) = b_{-1}T^{-1} + b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3 \quad (3.10)$$

realizando las operaciones indicadas por (3.8) y (3.9), se consigue fácilmente una relación para la función de Gibbs con la temperatura.

$$g^E(T) = \left( \frac{A_{i0}}{T} + A_{i1} + A_{i2}T + A_{i3}T^2 + A_{i4} \ln T \right) \quad (3.11)$$

Un desarrollo similar al anterior se plantea para establecer una relación entre  $g^E$  y el volumen de exceso, ya que, a determinada composición  $x_i$ , la relación entre ambas viene dada por:

$$g^E(p) = \int v^E(p) dp \quad (3.12)$$

asumiendo que el volumen evoluciona linealmente con la presión:

$$v^E(p) = B_0 + B_1 p \quad (3.13)$$

La integral de (3.13) produce:

$$g^E(p) = B_0 p + (1/2) B_1 p^2 + B_2 \quad (3.14)$$

Una combinación de las ecuaciones (3.11) y (3.14) establecen una posible relación para  $g^E(p, T)$ . Como, el modelo propuesto inicialmente, ecuación (3.7), es función de la composición, se establece una expresión general para  $g^E = g^E(x_1 \dots x_{n-1}, T, p)$ , combinando adecuadamente las tres expresiones indicadas. Tomando (3.7) como base debe hacerse que los coeficientes  $A_i$  sean funciones de  $p$  y  $T$ , según una combinación adecuada de (3.11) y (3.14). Las combinaciones posibles son múltiples por lo que, se ha optado por aquella que ocasione la mejor opción en una comprobación práctica. En **Ortega y col. (2010)** se mostró que, para una binaria i-j, se consiguen excelentes resultados con la expresión:

$$g_{ij}^E(x, T, p) = z(1-z) \sum_{i=0} \left( g_{ij}^{k0} + g_{ij}^{k1} p^2 + g_{ij}^{k2} pT + g_{ij}^{k3} / T + g_{ij}^{k4} T^2 \right) z^i \quad (3.15)$$

Utilizando esta última ecuación se determinan las funciones para las otras propiedades termodinámicas. Así, por derivación directa respecto a la temperatura se tiene la entropía de exceso;

$$s^E(x, T, p) = -z(1-z) \sum_{k=0} \left( g_{ij}^{k0} p - g_{ij}^{k3} / T^2 + 2g_{ij}^{k4} T \right) z^i \quad (3.16)$$

y la entalpía calculada de la relación termodinámica:

$$h^E(x, T, p) = g^E + Ts^E = z(1-z) \sum_{i=0} \left( g_{ij}^{k0} + g_{ij}^{k1} p^2 + 2g_{ij}^{k3} / T - g_{ij}^{k4} T^2 \right) z^i \quad (3.17)$$

La derivación de esta expresión conduce a la capacidad térmica, teniéndose de esta forma, las relaciones particulares de un modelo único para las cantidades utilizadas.

$$c_p^E(x, T, p) = z(1-z) \sum_{i=0} \left( -2g_{ij}^{k5} / T^2 - 2g_{ij}^{k4} T \right) z^i \quad (3.18)$$



### 3.3.2. Metodología del procedimiento de modelización

El procedimiento de optimización que conduce a la consecución de los parámetros del modelo desarrollado en la sección anterior, difiere según sea: el equilibrio de fases que se estudie, el número de compuestos involucrados, y la cantidad de datos disponibles. Por eso, conviene dividir esta sección en varios sub-apartados a fin de tratar con suficiente detalle cada uno de los casos particulares. La primera de estas divisiones se dedica a explicar las generalidades del procedimiento, esto es, a detallar el algoritmo de optimización utilizado y sus principales características. Las siguientes divisiones están dedicadas, por separado, a diferentes equilibrios de fases.

#### Generalidades sobre el modelado del equilibrio de fases. Algoritmo de optimización

El objetivo que se pretende es el siguiente. Dado un modelo y una base de datos experimentales discretos, encontrar un conjunto de valores para los parámetros que definen dicho modelo, tal que las estimaciones del mismo sean lo más cercanas a las cantidades experimentales. Matemáticamente se busca el mínimo de una función objetivo,  $FO$ , definida como el error entre los valores calculados para una cantidad  $V$ , sea  $V_{cal}$ , y el dato experimental  $V_{exp}$ . Dicho error se evalúa mediante la media cuadrática de la diferencia entre las cantidades experimentales y calculadas:

$$s(V) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (V_{i,exp} - V_{i,cal})^2}{m}} \quad (m=\text{número de puntos experimentales}) \quad (3.19)$$

Antes se indicó la dependencia funcional de la energía de Gibbs para una disolución multicomponente, como:  $g^E = g^E(x_1, \dots, x_{n-1}, T, p)$ . Sin embargo, considerando la *regla de las fases de Gibbs* y que los datos de equilibrio se determinan (en general) de forma isotérmica o isobárica, existe una relación necesaria entre el resto de variables (es decir, no son independientes). Así, en un conjunto de datos isobáricos para un sistema binario homogéneo, cada punto experimental tiene una composición diferente en cada fase y una temperatura propia. Sin embargo, la temperatura y la composición del líquido no son independientes y, por tanto, la función de Gibbs es exclusiva de la composición (o de la temperatura),  $g^E = g^E(x_1, T=T(x_1), p=cte) \rightarrow g^E = g^E(x_1)$  o  $g^E = g^E(T)$ . Es decir, no es posible deducir la dependencia real de la energía de Gibbs de exceso respecto a la temperatura y la composición usando únicamente una serie de datos isobáricos. Un razonamiento análogo se aplica para los datos isotérmicos.

Entonces, para definir correctamente la función de  $g^E=g^E(x_1,T,p)$  es necesario recurrir a información adicional, con tanto datos de equilibrio en otras condiciones como propiedades se tengan de la disolución. Para considerar toda esta información en un modelado global, se redefine la  $FO$ , en vez de utilizar el escalar definido en (3.19) para una única propiedad, se recurre a un vector definido por  $P$  errores cuadráticos medios, siendo  $P$  el número de propiedades para las que se dispone de datos:

$$FO = [s(V_1) \dots s(V_p)] \quad (3.20)$$

De esta forma, el problema se convierte en una optimización multiobjetivo. Esta condición implica que no existe una única solución para el problema, sino un conjunto infinito de las mismas en un espacio dimensional  $\mathbb{R}^{P-1}$ , denominado *frente de Pareto*. Los procedimientos disponibles para la optimización multiobjetivo están limitados a dos o tres objetivos, mientras que, para el caso que se plantea aquí, la matriz  $FO$  ésta compuesta de hasta ocho objetivos, según el caso. Por tanto, es necesario recurrir a una relajación del problema. En varios trabajos de nuestro grupo se ha utilizado con éxito una función objetivo única, basada en la suma de los elementos de la matriz  $FO$ , a la que denominaremos  $FO_i$ , y que depende de un conjunto de parámetros de ponderación,  $C_i = \{c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{iP}\}$ , que dirigen el problema hacia una solución adecuada, dentro de los óptimos posibles. La función objetivo queda como:

$$FO_i = \sum_{j=1}^P c_{ij} s(V_j) \quad (3.21)$$

El conjunto  $C_i$  se inicializa de forma diferente, de acuerdo a los objetivos particulares que se tengan, modificándose manualmente durante el procedimiento de ajuste y bajo criterios heurísticos relativos a la calidad del ajuste. La metodología elegida para realizar la optimización, una vez fijado un conjunto  $C_i$ , es un algoritmo híbrido *Algoritmo Genético*  $\rightarrow$  *SIMPLEX*, implementado en MATLAB®. La resolución se inicia con una población de soluciones posibles generadas de forma aleatoria (con 100 individuos) que se introducen en el algoritmo genético. A cada uno de los individuos de la población final, fecundados tras 1000 generaciones, se le aplica un método *SIMPLEX* para refinar el resultado y acercarlos lo más posible al mínimo más cercano. El individuo que produzca el mejor resultado se toma como valor final.

#### **Aplicación a sistemas homogéneos en ELV**

Los datos experimentales de binarias en ELV, medidos  $p=Cte$  o  $T=Cte$ , se

caracterizan por valores de  $p, T, x, y$ . Esta información, junto con un modelo para la fugacidad del sistema, es suficiente para calcular los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  y los correspondientes a la energía de Gibbs. Así pues, de forma general, la  $FO$  de (3.21) se escribe como:

$$FO_i = c_g s(g^E) + c_{\gamma_1} s(\gamma_1) + c_{\gamma_2} s(\gamma_2) + c_h s(h^E) + c_c s(c_p^E) + c_v s(v^E) \quad (3.22)$$

donde es necesario anular los términos para los que no se disponga de datos experimentales. No obstante, existen varias suposiciones que permiten simplificar la función expresada en (3.22).

(a).- Salvo en casos muy especiales, se asume que la contribución de los dos coeficientes de actividad en el ajuste, es la misma, por lo que el peso de ambas cantidades se considera igual,  $c_{\gamma_1} = c_{\gamma_2}$ . Las situaciones en las que esta práctica no es recomendable ocurren cuando existen zonas del equilibrio sin datos (particularmente si es uno de los extremos) o cuando las diferencias entre los valores numéricos de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son muy elevados.

(b).- La utilización de  $g^E$  y  $\gamma_1, \gamma_2$  como términos independientes en (3.22) es, a priori, redundante y de hecho puede ser contraproducente en la obtención de una valoración objetiva de la consistencia termodinámica, según describe **Van Ness (1995)**. Al contrario que lo indicado por dicho autor, aquí se prioriza el ajuste de los coeficientes de actividad, ya que de esta forma se dota de mayor información al procedimiento de ajuste. Por tanto, el coeficiente de ponderación correspondiente a la energía de Gibbs,  $c_g$ , se inicializa con valor nulo, mientras que el de los coeficientes de actividad se considera la unidad. Únicamente, cuando el ajuste conduce a valores de  $g^E$  muy diferentes a los experimentales, se empieza a dar “*un cierto peso*” al citado coeficiente.

(c).- El peso de las cantidades “derivadas”  $h^E$  y  $v^E$  sobre la consistencia termodinámica de los datos de equilibrio es inferior a la de los coeficientes de actividad. La magnitud de  $h^E$  es similar a la de  $g^E$  y unas mil veces mayor que la de los coeficientes de actividad, si bien está demostrado que el término correspondiente a la entalpía de exceso supone hasta un 10% en la ecuación de Gibbs-Duhem. La influencia del volumen de exceso es incluso menor, ya que los valores de  $p v^E \approx 1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Por tanto, el valor inicial de los coeficientes de ponderación se asume como:  $c_h = 10^{-4}; c_v = 10^3$ .

*Aplicación a sistemas con fases líquida parcialmente miscibles*

El modelado de aquellos sistemas que presenten una fases líquidas inmiscibles (el tratamiento que se recoge aquí se centra en sistemas bifásicos, pero es extensible a F fases) debe ser capaz de estimar, con un margen de error razonable, las coordenadas  $(p, T, x_1^I, \dots, x_{n-1}^I, x_1^{II}, \dots, x_{n-1}^{II})$  que definen la región inmiscible. Los coeficientes de actividad asociados a cada fase, no pueden calcularse a partir de la información experimental de este tipo de equilibrios, por lo que el modelado debe centrar la función objetivo directamente en las cantidades medibles. Esto es poco adecuado para la búsqueda del valor óptimo de las variables del modelo, principalmente porque es necesario obtener valores calculados de composición para cada punto en cada iteración.

A fin de componer un procedimiento que converja más rápidamente, se utilizan valores estimados de coeficientes de actividad (o de  $g^E$ ), obtenidos mediante un ajuste de los propios datos de ELL. Definiendo como  $\hat{\gamma}_i^F$  al coeficiente de actividad estimado del componente  $i$  en la fase  $F$ , la función objetivo (3.22) se reescribe ahora como:

$$FO = c_g s(g^E) + \sum_{i=1}^n c_{\gamma_i} s(\gamma_i) + c_h s(h^E) + c_c s(c_p^E) + c_v s(v^E) + c_{\hat{\gamma}_1} s(\hat{\gamma}_1) + \sum_{i=1}^n c_{\hat{\gamma}_i} s(\hat{\gamma}_i) \quad (3.23)$$

para un sistema de  $n$ -componentes, pero puede particularizarse según las indicaciones dadas en la sección anterior. Los valores de  $c_{\hat{\gamma}_i}$  deben ser mayores que los de  $c_{\gamma_i}$  con el fin de garantizar que la resolución reproduzca adecuadamente el ELL, si bien su valor debe controlarse para evitar una mala representación de los datos de ELV, que conduzca a un falso resultado negativo en el test de consistencia.

El modelo que se obtiene debe, además, cumplir con el criterio de estabilidad de fases, descrito en el **Anexo B**. Para simplificar el esfuerzo numérico, no tanto por reducir tiempo de cálculo (también importante), como para favorecer la convergencia, se emplea un procedimiento de ajuste en dos etapas. Este aspecto es fundamental en cualquier procedimiento de minimización multiobjetivo, aunque especialmente en la resolución de este problema que, a causa de las restricciones que imponen la estabilidad, presenta importantes problemas de convergencia. Las dos etapas que componen el procedimiento se describen a continuación, para un caso genérico de  $n$ -componentes y dos fases líquidas en equilibrio.

*Etapas I. Correlación basada en la condición de isoactividad.* Esta condición de equilibrio, basada en la igualdad entre las actividades de un componente en cada fase,

permite formular un sistema de  $n$ -ecuaciones con  $n$ -incógnitas, siendo  $n$  el número de componentes, que en un sistema bifásico se escribe:

$$\left. \begin{array}{l} x_1^I \gamma_1^I = x_1^II \gamma_1^II \\ \vdots \\ x_n^I \gamma_n^I = x_n^II \gamma_n^II \end{array} \right\} \quad (3.24)$$

usando este criterio se formula el objetivo (3.24) para la primera etapa del proceso de ajuste,

$$FO_{\gamma} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (x_{j,i}^I \gamma_{j,i}^I - x_{j,i}^{II} \gamma_{j,i}^{II}) \quad (3.25)$$

donde  $m$  es el número de puntos experimentales cuyas coordenadas se recogen como:  $(p_i, T_i, x_{1,i}^I, \dots, x_{n,i}^I, x_{1,i}^{II}, \dots, x_{n,i}^{II})$ ,  $\forall i \in [1, m]$ . Los parámetros del modelo que se esté utilizando en el procedimiento de ajuste, se calculan para minimizar la  $FO$  de (3.25), obteniéndose así una aproximación al resultado, pero que no garantiza la correcta representación de los valores obtenidos en el laboratorio. Para que el resultado que surge en esta etapa sea adecuado, se debe incluir una restricción basada en el criterio de estabilidad de fases (ver más abajo). La resolución de esta etapa requiere de un tiempo de cómputo relativamente corto y permite obtener un modelo posible, pero no óptimo, para el que se cumple el sistema de ecuaciones (3.24) en el entorno de los valores experimentales. La optimización de los parámetros en esta etapa se lleva a cabo mediante un algoritmo genético con restricción, tomándose como resultado la población surgida de la última generación.

*Etapas II. Correlación de las composiciones.* La calidad del ajuste se mejora en la segunda etapa mediante la minimización de la función objetivo dada por (3.25), compuesta por la diferencia cuadrática media de las fracciones molares calculadas,  $x_{j,i,cal}^P$ , frente a las experimentales,  $x_{j,i,exp}^P$ , para cada punto,  $i$ , fase,  $P$ , y compuesto del sistema,  $j$ .

$$FO_x = \left[ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{P=I}^{II} (x_{j,i,exp}^P - x_{j,i,cal}^P)^2 / m \right]^{0.5} \quad (3.26)$$

Las  $x_{j,i,cal}^P$  calculadas en cada iteración del algoritmo de optimización se calculan resolviendo el sistema de ecuaciones (3.24) por el método de Levenberg-Marquardt. Es por ello que el uso de la *Etapas I* permite mejorar el rendimiento del algoritmo. Esta

etapa también se debe resolver considerando las restricciones descritas más abajo, y que garantizan el cumplimiento del criterio de estabilidad de fases. La *Etapa II* se resuelve empleando una función híbrida entre un *algoritmo genético* con restricción y un método de *punto interior*, empleado para acercar al mínimo la solución proporcionada por la técnica evolutiva. La semilla de partida del algoritmo es la solución de la *Etapa I*.

**Restricción. Verificación de la estabilidad de las fases líquidas.** El modelo obtenido por el procedimiento descrito es una correlación válida de los datos de ELL si y solo si, se cumplen las siguientes condiciones: **(C1)**, las dos fases son estables en las composiciones calculadas para cada presión y temperatura; **(C2)**, existe una zona de inestabilidad entre ambas; y **(C3)**, no existe ninguna otra coordenada de composiciones cuya estabilidad esté favorecida. El detalle de cada una es:

**C1.** Matemáticamente, un sistema de  $n$ -componentes es termodinámicamente estable a la presión  $p$ , temperatura  $T$ , y composición  $(x_1 \dots x_n)$  cuando  $g(p, T, x_{1,i}, \dots, x_{n-1,i})$ , es convexa. Es decir, que se verifique para la matriz Hessiana,  $H_g$  :

$$H_g(p, T, x_1, \dots, x_n) = \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{p, T, x_1 \dots x_n} & \dots & \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_n \partial x_1} \right)_{p, T, x_1 \dots x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_n} \right)_{p, T, x_1 \dots x_n} & \dots & \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_n^2} \right)_{p, T, x_1 \dots x_n} \end{pmatrix} > 0 \quad (3.27)$$

$$\text{para un sistema binario significa que: } \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} > 0 \quad (3.28)$$

En el caso de tres componentes, además, debe ser positivo el determinante:

$$|H_g(p, T, x_1, x_2)| = \begin{vmatrix} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{p, T, x_1, x_2} & \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} \right)_{p, T, x_1, x_2} \\ \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} \right)_{p, T, x_1, x_2} & \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \right)_{p, T, x_1, x_2} \end{vmatrix} > 0 \quad (3.29)$$

En general, para un sistema de  $n$ -componentes, los determinantes de todos los menores principales, desde la matriz de orden  $1 \times 1$  hasta la de  $[n-1] \times [n-1]$ , deben ser positivas.

**C2.** Si no se cumplen las condiciones anteriores para algún valor de  $(p, T, x_{1,i} \dots x_{n-1,i})$ , la fase es inestable y esta no existirá realmente, sino que da lugar a la formación de F

fases estables. Para que exista un equilibrio líquido-líquido entre dos fases de coordenadas  $(p_i, T_i, x_{1,i}^I \dots x_{n,i}^I)$  y  $(p_i, T_i, x_{1,i}^{II} \dots x_{n,i}^{II})$ , debe existir al menos un punto en el espacio entre ambas fases,  $(p_i, T_i, x_{1,i}^A \dots x_{n,i}^A)$ , siendo  $x_{j,i}^A \in (x_{j,i}^I, x_{j,i}^{II}) \forall i \in [1, m]$  y  $\forall j \in [1, n]$  para el cual la matriz  $H_g$  no sea definida positiva.

**C3.** El plano lineal que une las energía de Gibbs de mezcla,  $g$ , de cada una de las fases,  $P = \{I, II, \dots, F\}$ , debe ser tangente a la curva de  $g$  en las composiciones de equilibrio e inferior a dicha curva en cualquier punto dentro del intervalo  $(x_{j,i}^I, x_{j,i}^{II})$ ; de lo contrario, las composiciones calculadas no son las reales del equilibrio.

### 3.3.2.1. Descripción y objetivos del artículo 4

En los últimos años, por parte de nuestro grupo se realizaron varias publicaciones en las que se ha empleado el modelo descrito anteriormente y el procedimiento de correlación multipropiedad con optimización multio-objetivo también mencionado. En algunos de estos trabajos, el autor de esta Memoria ha participado directamente como coautor, precisamente en la parte correspondiente al proceso de tratamiento de datos de equilibrios de fases y propiedades.

El denominado *artículo 4* que se presenta seguidamente muestra aspectos interesantes, ya que para los sistemas considerados en ese estudio (etanoato de metiloalcanos,  $C_5 - C_{10}$ ) se obtuvieron datos reales de equilibrios líquido-vapor isobáricos (iso- $p$  ELV) y otras propiedades de las disoluciones, también determinadas en nuestro laboratorio. Adicionalmente, se encontró que la bibliografía muestra experimentación sobre equilibrios líquido-líquido de cinco de los seis sistemas considerados (**Rolla y col., 1966; Ricardi y Sanesi, 1966**), e incluso, recoge información sobre iso- $T$  ELV (**de Soria y col., 1988; Lu y col., 1990**). Por ello, la modelización multifuncional de estos sistemas constituye un reto importante por su complejidad y se abordó en esta publicación. El mencionado reto pasó también por llevar a cabo una comparación con los resultados obtenidos con uno de los modelos más utilizados en la literatura internacional, relacionada con esta temática y en diseños ingenieriles, como es el NRTL. Los objetivos planteados en este trabajo, con una alta densidad de información experimental, son destacados y se consiguieron algunas innovaciones, esto hace que figure en esta Memoria de Tesis Doctoral.





Contents lists available at ScienceDirect

## Fluid Phase Equilibria

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fluid



# Multiproperty modeling for a set of binary systems. Evaluation of a model to correlate simultaneously several mixing properties of methyl ethanoate + alkanes and new experimental data

Luis Fernández<sup>a</sup>, Estefanía Pérez<sup>a</sup>, Juan Ortega<sup>a,\*</sup>, José Canosa<sup>b</sup>, Jaime Wisniak<sup>c</sup><sup>a</sup> Laboratorio de Termodinámica y Fisicoquímica de Fluidos, 35071 Parque Científico-Tecnológico, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Vigo, Spain<sup>c</sup> Department of Chemical Engineering, Ben-Gurion, University of the Negev, Beer-Sheva 84105, Israel

## ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 26 September 2012  
Received in revised form 24 December 2012  
Accepted 29 December 2012  
Available online 8 January 2013

**Keywords:**  
Multiproperty correlation  
Phase equilibria  
Mixing properties  
Methyl ethanoate  
Alkanes

## ABSTRACT

This work makes a theoretical–experimental contribution to the study of ester and alkane solutions. Experimental data of isobaric vapor–liquid equilibria (VLE) are presented at 101.3 kPa for binary systems of methyl ethanoate with six alkanes (from  $C_3$  to  $C_{10}$ ), and of volumes and mixing enthalpies,  $v^E$  and  $h^E$ . An interpretation of the behavior and a verification of structural models proposed previously by the same group are also given. For the treatment of thermodynamic data a polynomial model is proposed to obtain a simultaneous correlation of different properties available for a same system. Liquid–liquid equilibrium (LLE) data at low pressure are also used and  $c_p^E$  values, taken from literature, to perform the correlations described, generating a working procedure which is started on LLE data. The properties used for correlating are obtained in very different working conditions making it difficult to obtain a single correlation. However, the procedure followed produces good multiproperty correlations for each of the systems. An extended version of the NRTL model is also used with the purpose of comparing the efficacy of the method and model proposed, and produces acceptable results for the isobaric and isothermal VLE equilibrium but not for the LLE. Specifically, the model does not take into account the variation in  $h^E = q(T)$ , as it does not reproduce the  $c_p^E$ . Estimates of the same properties made with the UNIFAC group contribution method are comparable to those obtained with the correlative NRTL method.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In this work, experimental and theoretical contributions to thermodynamic properties, liquid–liquid equilibrium (LLE) and vapor–liquid equilibrium (VLE) are presented. First, to justify our work in relation to its experimental contributions, several years ago our research group systematically carried out studies into alkyl alkanoate solutions with different organic solvents, especially with alkanols, and published a large amount of data on excess properties [1–3] and isobaric VLE [4–10]. More recently, we started to work with mixtures of esters and hydrocarbons [11,12] as primary systems of those above mentioned. Further interest into studies on esters, in addition to their presence in biofuels, is associated with their presence in many industrial processes, and their use as reagents or additives (in the food industry), forming part of solutions with other organic compounds. More detailed knowledge of the primary systems of esters and alkanes provides valuable

\* Corresponding author. Tel.: +34 928 4556-88.  
E-mail address: jortega@dep.upgc.es (J. Ortega).

**Table 1**  
Thermodynamic properties used in the modeling procedure of the binaries: methyl ethanoate + alkanes, references and operating conditions.

$C_3H_7O_2$ +	Property	$T$ (K)	$p$ (kPa)	Ref.	Property	$T$ (K)	$p$ (kPa)	Ref.
$C_3H_7O_2$ + $C_3H_8$	VLE	–	101	This work	$v^E$	291	101	This work
	VLE	298	–	[14,15]		298	101	This work
	LLE	298	0.3	[16]		298	101	[14], [24]
$C_3H_7O_2$ + $C_4H_{10}$	$h^E$	291	101	This work		–	–	–
	VLE	–	101	This work	$v^E$	291	101	This work
	LLE	–	0.4	[16]		298	101	This work
$C_3H_7O_2$ + $C_5H_{12}$	$h^E$	291	101	This work		318	101	This work
	VLE	318	101	This work		298	101	[19], [26], [28], [32]
	LLE	298	101	[19], [33], [34]		303	101	[27], [32]
$C_3H_7O_2$ + $C_6H_{14}$	$h^E$	303	101	[35]		308	101	[32]
	VLE	318	101	[34]		313	101	[32]
	LLE	363	16200	[36]		–	–	–
$C_3H_7O_2$ + $C_7H_{16}$	$h^E$	413	13760	[36]		–	–	–
	VLE	–	101	This work	$v^E$	291	101	This work
	LLE	–	101	[13]		298	101	This work
$C_3H_7O_2$ + $C_8H_{18}$	$h^E$	–	0.7	[17]		298	101	[13], [24], [26], [29], [30], [33]
	VLE	291	101	This work		298	101	[29]
	LLE	298	101	[13], [22], [34], [37]		–	–	–
$C_3H_7O_2$ + $C_9H_{20}$	$h^E$	318	101	[23]		–	–	–
	VLE	–	101	This work	$v^E$	291	101	This work
	LLE	–	1.1	[16]		298	101	This work
$C_3H_7O_2$ + $C_{10}H_{22}$	$h^E$	291	101	This work		318	101	This work
	VLE	318	101	This work		298	101	[18], [26], [28], [31], [33]
	LLE	298	101	[18], [32], [38]		–	–	–
$C_3H_7O_2$ + $C_{11}H_{24}$	$h^E$	–	1.8	[16]		291	101	This work
	VLE	291	101	This work		298	101	This work
	LLE	298	101	[21], [38]		318	101	[24], [30]
$C_3H_7O_2$ + $C_{12}H_{26}$	$h^E$	318	101	[23]		–	–	–
	VLE	–	101	This work	$v^E$	291	101	This work
	LLE	–	101	This work		298	101	This work
$C_3H_7O_2$ + $C_{13}H_{28}$	$h^E$	291	101	This work		318	101	[20], [31], [33]
	VLE	318	101	This work		–	–	–
	LLE	298	101	[20]		–	–	–

\* Data not used in the correlation procedure of the corresponding system.

[12] produced acceptable estimates for isobaric VLE, although it did not show the change in  $h^E$  values with temperature.

Another part of this work, of a more theoretical nature, focuses on presenting a procedure for the simultaneous treatment of data with a flexible model already used and whose capacity to solve certain complex cases attempts to be evaluated. In previous works [40,43], different situations were proposed that initially presented obstacles to application of the model but that were resolved one-by-one. The model has been shown to have a good flexibility and can be used to set and meet increasingly complex goals. Hence, the presence of LLE and VLE data (iso- $p$  and iso- $T$ ), and mixing properties,  $h^E$ ,  $v^E$ , and  $c_p^E$ , for the binary systems selected, gave rise to new problems that the authors propose to resolve.

## 1.1. Modeling approach

One of the most interesting approaches in thermodynamic studies on phase equilibria is to represent/correlate qualitative/quantitative behavior of phase equilibria, which can be used to estimate characteristics of the phases (pressure, temperature and composition) when experimental data are not available. Several attempts have been made in this area to develop thermodynamic models of the activity coefficients or  $g^E$ , with Equations of State (EOS), or combinations of these EOS/ $g^E$ , although the application of these EOS often results in a distortion of the model and/or the EOS. The number of adjustable parameters of the multifunctional model created in this way increases and the representation

obtained is probably limited. In other cases,  $g^E$  is considered to be independent of pressure, which is incorrect; these are general rules because they depend on the nature of compounds studied and on the working conditions and therefore the utilization of those presents some limitations. The reality is often complex, as sometimes proposed with the experimental data available.

Before we focus on the experimental data available in this work, we can describe some unexpected occurrences. On the one hand, the  $h^E - h^E(T)$  curves present an inversion as  $T$  advances, which mathematically corresponds to a minimum of the previous function, which makes the coefficient  $c_p^E = (\partial h^E / \partial T)_p = 0$  at that point. Hence, the succession of curves  $h^E = h^E(T)$  graphically generates a hyperbolic paraboloid such as that of Fig. 1a. On the other hand, the presence of LLE data at low pressures for the methyl ethanoate + alkane systems signifies the presence of data in a plane, such as the isobaric  $p_3$  in Fig. 1b, much lower than experimental values of VLE presented here (at 101.32 kPa), be for example the plane  $p_3$  of the same figure. Hence, the treatment of data does not correspond to a case of VLE but rather to the representation of curves in different planes of constant pressure (VLE and LLE) that correspond to the same surface, similar to the one represented in Fig. 1b for a generic case. The observation made about the graphs clearly reflects the difficulty of finding a single model that represents the different properties of a binary fluid system considering all the points mentioned.

The NRTL model [44] is probably one of the most used in the field of thermodynamics of solutions, so some of its more extended forms should be used [45–47] to also analyze the goodness of fit



### 3.3.2.3. Conclusiones del artículo 4

Los resultados obtenidos al aplicar el modelo, establecido en la sección 3.3.1, y del procedimiento a seguir, en la sección 3.3.2, han mostrado que ambas utilidades (modelo y procedimiento) son capaces de representar, bajo un punto de vista termodinámico-matemático, sistemas binarios cuando se conocen varias de sus propiedades. Los ensayos realizados con datos reales de equilibrios entre fases (ELV y ELL) de las disoluciones mostradas en el artículo, formadas por etanoato de metilo con hidrocarburos saturados (desde pentano a decano), adicionalmente a datos de otras propiedades, dieron excelentes resultados, pudiéndose estimar con cierta precisión el comportamiento del conjunto de los sistemas mencionados. Esto incluye la valoración de puntos singulares, como azeótropos en tres de las binarias (etanoato de metilo+C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>), la variación específica de las entalpías de mezcla con la temperatura, que constituyen un paraboloide hiperbólico en la representación 3D  $(x, T, h^E)$ , la estimación de derivadas segundas de la función de Gibbs  $c_p^E$ , e incluso, de los ELL para dichos sistemas a presiones muy diferentes a la normal de 101.32 kPa.

### 3.3.3. Extensión del modelo a sistemas multicomponentes

Una de las características que se exige al método de valoración de la consistencia termodinámica que se desarrolla, es su **general empleabilidad**, entendida como la capacidad para ser utilizado en la evaluación de datos de equilibrio de fases de sistemas multicomponentes. Por ello, es necesario que el modelo en el que se soporta el método sea, a su vez, capaz de reproducir sistemas con cualquier número de sustancias. En este apartado se desarrolla la extensión del modelo para disoluciones con un número de sustancias superior a dos. Se incluye además uno de los artículos realizados en esta línea, para analizar la utilidad de dicha extensión, utilizado en dicha publicación para la representación de sistemas ternarios.

#### 3.3.3.1. Desarrollo matemático del modelo para n-componentes

La aplicación de la ecuación (3.2) a un sistema mayor de componentes, conduce a una expresión similar a la (3.3). Suponiendo  $n=3$  y con el mismo orden de interacción  $N=4$ , produce la siguiente relación basada en las bases del modelo establecidas:

$$\Lambda_{3,4}^E = (\text{términos de orden 2}) + (\text{términos de orden 3}) + (\text{términos de orden 4}) =$$

$$\begin{aligned}
 &= (a_{12}z_1z_2 + a_{13}z_1z_3 + a_{23}z_2z_3) + \\
 &\quad (a_{112}z_1^2z_2 + a_{122}z_1z_2^2 + a_{113}z_1^2z_3 + a_{133}z_1z_3^2 + a_{223}z_2^2z_3 + a_{233}z_2z_3^2 + a_{123}z_1z_2z_3) + \\
 &\quad (a_{1112}z_1^3z_2 + a_{1122}z_1^2z_2^2 + a_{1222}z_1z_2^3 + a_{1113}z_1^3z_3 + a_{1133}z_1^2z_3^2 + a_{1333}z_1z_3^3 + a_{2223}z_2^3z_3 + a_{2233}z_2^2z_3^2 + \\
 &\quad a_{2333}z_2z_3^3 + a_{1123}z_1^2z_2z_3 + a_{1223}z_1z_2^2z_3 + a_{1233}z_1z_2z_3^2) \quad (3.30)
 \end{aligned}$$

La mayor parte de los sumandos de (3.30) solo contienen a dos de los tres componentes, por lo que los correspondientes *coeficientes particulares de influencia* son análogos a los calculados en la solución binaria. Bajo este principio, la ecuación (3.30) se reorganiza de la siguiente forma:

$$\Lambda_{3,4}^E = (\text{términos de la binaria:1+2}) + (\text{términos de la binaria:1+3}) + (\text{términos de la binaria:2+3}) + (\text{términos exclusivos de la ternaria:1+2+3}) = \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned}
 &= (a_{12}z_1z_2) + (a_{112}z_1^2z_2 + a_{122}z_1z_2^2) + (a_{1112}z_1^3z_2 + a_{1122}z_1^2z_2^2 + a_{1222}z_1z_2^3) + \\
 &\quad (a_{13}z_1z_3) + (a_{113}z_1^2z_3 + a_{133}z_1z_3^2) + (a_{1113}z_1^3z_3 + a_{1133}z_1^2z_3^2 + a_{1333}z_1z_3^3) + \\
 &\quad (a_{23}z_2z_3) + (a_{223}z_2^2z_3 + a_{233}z_2z_3^2) + (a_{2223}z_2^3z_3 + a_{2233}z_2^2z_3^2 + a_{2333}z_2z_3^3) + \\
 &\quad (a_{123}z_1z_2z_3) + (a_{1123}z_1^2z_2z_3 + a_{1223}z_1z_2^2z_3 + a_{1233}z_1z_2z_3^2) \quad (3.32)
 \end{aligned}$$

donde los términos que corresponden a cada binaria se identifican con los de la ecuación (3.3) y, de forma más práctica, con los de la ecuación (3.7). La reordenación de la ecuación (3.32) en base a las fracciones activas de las binarias  $z_1z_2$ ,  $z_1z_3$  y  $z_2z_3$  genera el correspondiente sistema de ecuaciones similar al (3.6) con las combinaciones lineales de los *coeficientes de influencia*. El término exclusivo de la ternaria se generaliza mediante una doble sumatoria, resultando en la forma:

$$\Delta\Lambda_{3,N}^E = z_1z_2z_3 \sum_{i=0}^{N-3} \sum_{j=0}^{N-3} \Delta A_{i,j}^{123} z_1^i z_2^j \quad (3.33)$$

por tanto, la ecuación para una solución ternaria formada por tres compuestos resulta:

$$\Lambda_{3,4}^E = \Lambda_{2,4}^{E,12} + \Lambda_{2,4}^{E,13} + \Lambda_{2,4}^{E,23} + \Delta\Lambda_{3,4}^{E,123} \quad (3.34)$$

siguiendo los mismos pasos no es difícil demostrar las ecuaciones correspondientes a sistemas de orden mayor, y con un número también mayor de sustancias. En este caso, la generalización de la ecuación (3.34) quedaría como:

$$\Lambda_{n,N}^E = \sum_{i_1i_2\dots i_{n-1} \in C(n,n-1)} \Lambda_{n-1,N}^{E,i_1i_2\dots i_{n-1}} + \Delta\Lambda_{n,N}^{E,i_1i_2\dots i_n} \quad (3.35)$$

correspondiendo el primer sumando a las contribuciones parciales de la funcional

correspondiente debida a  $(n-1)$  componentes elegidas entre las especies  $i_1, i_2, \dots$ , mientras que el último término contiene al producto múltiple de las fracciones activas  $(z_1 z_2 \dots)$  y un polinomio que depende de  $N$ .

#### Detalles del procedimiento de correlación-optimización

El objetivo que se pretende en la correlación de propiedades de un sistema de  $n$ -componentes es establecer los parámetros de den lugar a una buena representación de lo que se pretende. De acuerdo a lo expresado en esta sección y en las anteriores, con referencia a las binarias, esto conlleva conseguir los valores propios al grado de interacción que se considere. Para mezclas ternarias se optimizan los parámetros que denominamos  $\Delta g_{123}^{i,j,k}$  para unos valores fijos de las correspondientes binarias (es decir, se conocen los valores de los parámetros  $k^{12}$ ,  $k^{13}$  y  $k^{23}$ , así como todos los  $g_{12}^{kf}$ ,  $g_{13}^{kf}$  y  $g_{23}^{kf}$ ). Además, en virtud de la relación (3.1) y a fin de que esta pueda ser utilizada en el ajuste ternario, es necesario que, para las tres binarias que constituyen la ternaria (1+2; 1+3; 2+3), se cumpla la siguiente relación:

$$k^{13} = k^{12} k^{23} \quad (3.36)$$

#### **3.3.3.2. Descripción y objetivos del Artículo 5**

El artículo 5 que se presenta a continuación en este documento, es el resultado de la aplicación del modelo descrito en la sección 3.3.3.1., publicado en la revista *Journal of Chemical Thermodynamics*, y recoge la utilidad del modelo y la bondad de correlación en su empleo para modelizar las disoluciones binarias y ternarias de esteres con alcanos. Aunque la aplicación del modelo se realiza sobre las propiedades de mezcla, entalpías y volúmenes, su extensión a equilibrios de fase resulta también inmediata. Prueba de ello es que se utilizó a casos descritos en el **bloque III** sin realizar ninguna modificación adicional. Este artículo es uno de los primeros realizados por el grupo de investigación con disoluciones ternarias y el objetivo principal fue analizar el grado o la bondad de ajuste de los datos experimentales obtenidos, empleando el modelo descrito mediante la ecuación genérica (3.34). Evidentemente, también se tuvieron en cuenta las relaciones que definen los parámetros que se establecen mediante la (3.36), nos referimos concretamente a los valores de  $k^{ij}$  para cada una de las binarias  $i$ - $j$  y a la interrelación existente entre ellos.



Contents lists available at ScienceDirect  
J. Chem. Thermodynamics  
journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jct](http://www.elsevier.com/locate/jct)

## Mixing thermodynamic properties of ester-containing solutions: A study on the ternary (methyl alkanoate (pentanoate and methanoate) + methanol) and the corresponding binaries. New contributions to the (ester + ester) interactions

Luis Fernández, Juan Ortega<sup>a</sup>, Noelia Pérez, Francisco Toledo

<sup>a</sup> Laboratorio de Termodinámica y Fisicoquímica de Fluidos, Parque Científico-Tecnológico, 35017-Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 11 August 2014  
Received in revised form 3 February 2015  
Accepted 20 February 2015  
Available online 28 February 2015

#### Keywords:

Mixing properties  
Binaries  
Ternary  
Methyl esters  
Methanol  
Correlation  
NMR  
UNIFAC

### ABSTRACT

This work studies the volumetric ( $V_m^E$ ) and energetic ( $H_m^E$ ) properties resulting from the mixing processes of binary systems and the corresponding ternary of two methyl esters (methanoate and pentanoate) with methanol. The three binaries produce net endothermic mixing effects, with important energetic interactions, with maximum values of  $H_m^E \approx -400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  for the (ester + ester) system. This produces expansive effects  $V_m^E > 0$ , but the binaries of (methyl esters + methanol) give rise to contractions  $V_m^E < 0$  due to the formation of molecular aggregates. The endothermicity in the mixing processes is a net effect which is justified by interactions of different nature, especially dipolar interactions and hydrogen bonds of the substances involved. The overall results in the ternary respond to the individual contributions of the binaries and the increment due to the simultaneous presence of the three compounds in the solution. The experimental results are correlated with our own model that gives a good representation of the properties of the solutions studied. The analysis of the behavior of the solutions is reinforced by spectral data obtained by  $^1\text{H}$  NMR, supporting the structural model established. The application of UNIFAC to estimate the  $H_m^E$  in the ternary improves when one takes into account the individual contributions of the (ester + ester) interactions whose parameter are predetermined.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

The line of work followed by our research team aims to understand the behavior of systems containing esters with alkanols, compounds present in some biodiesel. Some works in this field [1–7], have provided a large amount of experimental data of interest for studies into biofuels and the design of equipment. However, the experimental information produced is still insufficient, especially that referred to certain structural aspects of those solutions and their physicochemical behavior. Some of these points have been addressed in a previous work [8] on a ternary of two ethyl esters with dodecane, where interesting and useful information was presented about the mutual interactions between ethylic esters, which is also of value for the analysis proposed here.

One of the justifications of this line of work is that the growing demand for energy makes it necessary to find new sources and technologies, with less environmental impact. Hence, some

<sup>a</sup> Corresponding author. Tel.: +34 928 495848.

E-mail address: [juan.ortega@ulpgc.es](mailto:juan.ortega@ulpgc.es) (J. Ortega).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2015.02.019>

0021-9614/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

been exposed. We are especially interested in determining the behavior of (ester + ester) solutions, especially the nature of the interactions of (methyl pentanoate + methyl methanoate), which can provide information on the role of this additive in solution, to supplement a previous initial study [8], since there are very few studies on (ester + ester) solutions [9]. Studies in this field show that these solutions present very weak enthalpic effects, but that these reach significant levels when the esters have very different polarities, even without taking into account effects due to hydrogen bonds and their repercussions on the mixing processes of the alkyl alkanolates, mainly derived from the strongest organic acids (formic > acetic > etc.).

For the systems studied, the literature contains  $V_m^E$  [20] and  $H_m^E$  [21] data for the binary (methyl methanoate (2) + methanol (3)), which are used for purposes of comparison. However, data were not found for the two binaries containing methyl pentanoate. For purposes of clarification, the experimental values obtained are correlated with our own model that has produced good results in previous works [7,8], for which the parameters need to be identified. Conclusions about the behavior of these systems are supported by a spectral analysis obtained by  $^1\text{H}$ -NMR. Some aspect of the modeling, whose usefulness is interesting to optimize the processes mentioned, is carried out using the evaluation of results obtained by theoretical methods employed in process simulations, such as the UNIFAC method [22]. Special interest is to check if the numerical values of the  $H_m^E$ /COOC interaction in binaries affect the results of solutions of more than two components.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The products used, of high commercial quality, were supplied by Aldrich. The purity was verified by GC, giving values almost identical to those indicated by the manufacturer, see table 1. However, products were degassed by ultrasound for several hours and stored in topaz-colored bottles (over 0.3 mm fluka molecular sieve), in the dark for several days to remove traces of moisture. Esters and methanol are hygroscopic, so the water content was determined by Karl-Fisher coulometric titration, approximating 50 ppm in all cases. After these operations, the quality of the products was verified again by GC and was found to have a slight improvement for some substances, compared to initial values. The most important characteristics of the products: refractive index  $n_D$ , and density  $\rho$ , at  $T = 298.15 \text{ K}$ , are recorded in table 2, and are comparable to data published in the literature.

The apparatus were calibrated using bidistilled water [ $\rho = 997.04 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $T = 298.15 \text{ K}$ ) and degassed in our laboratory, and nonane [ $\rho = 713.85 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $T = 298.15 \text{ K}$ )], which was subjected to the same treatment indicated above for other products; the quality and the source of these substance are given in table 1.

Table 1  
Pure compounds specifications.

Compound	CAS No.	Supplier	Purity w/w % Original	Final	Analytical method
Methyl pentanoate	634-24-8	Aldrich	98.6	99.0	GC
Methyl methanoate	107-22-3	Aldrich	99.0	99.3	GC
Methanol	67-56-1	Aldrich	99.9	99.9	GC
TMS	75-76-3	Aldrich	99.9	99.9	GC
Water	7732-18-5	Aldrich	99.96	<1 µS	Conductivity meter
Nonane	111-84-2	Aldrich	99.0	99.1	GC

Table 2

Experimental densities  $\rho$ , and refractive indices measured at  $T = 298.15 \text{ K}$  and atmospheric pressure, of the pure compounds and comparison with those from literature.

Compounds	$\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$n_D$
	Exp.	Lit.
Methyl pentanoate	884.78	1.3952
	884.66 <sup>a</sup>	1.3948 <sup>b</sup>
	884.58 <sup>c</sup>	1.3947 <sup>d</sup>
Methyl methanoate	966.28	1.3411
	966.8 <sup>e</sup>	1.34074 <sup>f</sup>
	965.85 <sup>g</sup>	1.3415 <sup>h</sup>
	966.4 <sup>i</sup>	1.3415 <sup>j</sup>
	966.18 <sup>k</sup>	1.3412 <sup>l</sup>
Methanol	786.40	1.3261
	786.79 <sup>a</sup>	1.3266 <sup>b</sup>
	786.6 <sup>c</sup>	1.32640 <sup>d</sup>
	786.64 <sup>e</sup>	1.32652 <sup>f</sup>

Uncertainties in a.u.:  $u(T) = +0.02 \text{ K}$ ,  $u(\rho) = +0.0002$ , and  $u(n_D) = +0.02$   $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

<sup>a</sup> Reference [7].

<sup>b</sup> Reference [20].

<sup>c</sup> Reference [24].

<sup>d</sup> Reference [25].

<sup>e</sup> Reference [26].

## 3.3.3.3. Artículo 5

### 2.2. Apparatus and procedures

The water content was determined by a Mettler C-20 Karl-Fisher titrator and a HP-6890N GC from Agilent was used for evaluate the quality of products. Densities of the pure compounds and mixtures were measured with an Anton Paar DMA 60/602 digital densimeter ( $\rho \pm 0.02 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , maintaining the temperature at  $(298 \pm 0.01) \text{ K}$  using a 1166D Polyscience thermostatic water-bath. The densimeter was calibrated with water and nonane using a procedure described previously [23]. Densities were used to calculate the excess volumes of binaries [ $V_m^E \pm 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $x \pm 0.0002$ ] and ternaries [ $V_m^E \pm 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $x \pm 0.0005$ ]. Refractive indices ( $n_D \pm 0.0002$ ) of the pure compounds were measured with a 302 Abbe refractometer by Zuzi. The apparatus was maintained at a constant temperature of  $(298.15 \pm 0.01) \text{ K}$  using a Polyscience 9012 circulating water-bath, and was calibrated with water, assigning as exact value that shown in ref [24]. The mixing enthalpies [ $H_m^E \pm 1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $x \pm 0.0002$ ] at a temperature of  $(298 \pm 0.01) \text{ K}$  were measured directly with a MS80D Calvet conduction calorimeter by Secaram. Calibration was carried out by applying a Joule effect provided by an external power source, to simulate analogous thermograms to the mixing process. Correct functioning of the system was checked using the standard mixture of (cyclohexane + hexane) [27].

The working procedure followed to obtain the mixing quantities,  $V_m^E$  and  $H_m^E$ , of the ternaries was analogous to that used in a previous work [8]. By means of successive weighing, solutions ( $\approx 40 \text{ cm}^3$ ) of known concentrations of (methyl pentanoate (1) + methanol (3)) were prepared. Each solution (considered as a



#### 3.3.3.4. Conclusiones del artículo 5

En el artículo reproducido en páginas anteriores se muestra la aplicación del modelo a sistemas ternarios, observándose una aceptable capacidad para representar ese tipo de sistemas.

#### 3.3.4. El empleo del modelo en diversos equilibrios de fases

Además de los equilibrios, cuyo comportamiento se ha detallado en secciones anteriores (ELV y ELLV de mezclas volátiles y ELL, tanto para sistemas binarios como multicomponentes), el test que se va a desarrollar en el **bloque III** es aplicable a cualquier otro equilibrio de fases. En particular, para la línea de investigación que se ha desarrollado, cuyo contenido recoge esta Memoria de Tesis Doctoral, se consideran dos tipos de equilibrio adicionales: el equilibrio líquido-vapor (ELV) de sistemas con compuestos no-volátiles y equilibrios sólido-líquido (ESL).

El trabajo de modelización sobre ambos tipos de equilibrio se realizó durante estancias de este doctorando en universidades portuguesas, formando parte de su formación. La primera estancia, en el *Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Coimbra*, se centró en el desarrollo de procedimientos para modelar sistemas en ELV con compuestos no-volátiles, con énfasis en las soluciones de líquidos iónicos. La segunda, en el grupo *PATH (Process and product Applied THERmodynamic)* de la *Universidad de Aveiro*, enfocada al modelado de sistemas en SLE, en este caso, dedicado a la predicción de DES (Deep Eutectic Solvents). Ambas estancias dieron lugar a trabajos que se encuentran actualmente en etapas de desarrollo, por lo que el contenido de los mismos se plantea aquí someramente.

##### 3.3.4.1. Aplicación a ELV de sistemas con un componente no- volátil

Un caso particular de equilibrio líquido-vapor de gran interés en el contexto actual de la ingeniería química, lo constituyen las disoluciones con un componente no-volátil. Sistemas de estas características no son precisamente nuevos en este ámbito; mezclas de volátiles con polímeros, glicerol, biodiesel o hidrocarburos pesados, se consideran dentro de esta categoría; además, la adición de sales a disoluciones azeotrópicas se ha propuesto desde hace décadas como métodos de separación. Sin embargo, el interés por destacar este tipo de equilibrios líquido-vapor se debe a la proliferación de estudios de equilibrios de fases que contienen a los líquidos iónicos.

Independientemente de la naturaleza química del compuesto, la correspondiente sustancia que es no-volátil (NV) se caracteriza porque su presión de vapor es cuasi-nula a las temperaturas de trabajo,  $p_{\text{NV}}^{\circ}(T) \approx 0$ . Esto tiene una consecuencia inmediata, y es que  $y_{\text{NV}}(p,T) \approx 0$ , por lo que la ecuación recogida en el apéndice B (B.3), resulta indeterminada. Se puede pensar que  $\gamma_{\text{NV}}(p,T) \approx 0$ , pero esto es contrario a la realidad física y dicha condición no debe ser admitida en ningún caso. Experimentalmente, la presión de vapor del NV rara vez puede ser calculada, salvo con técnicas muy sofisticadas y precisas. Ocurre lo mismo con  $y_{\text{NV}}$ , cuyo valor numérico suele ser inferior al rango de incertidumbre de las técnicas experimentales utilizadas para analizar las composiciones.

Alternativamente, se puede decir que el punto de ebullición del NV a la presión de trabajo es muy elevado  $T_{\text{NV}}^{\circ}(p) \gg T$ . Esta hipótesis es equivalente a la anterior bajo un punto de vista termodinámico, pero en la práctica permite concebir una idea acerca de la problemática asociada a la determinación de este tipo de equilibrios. Las temperaturas  $T_{\text{NV}}^{\circ}$ , son generalmente muy elevadas y están fuera del rango práctico de trabajo, ya sea por el riesgo de que ocurran reacciones químicas no-deseadas (estos valores suelen ser superiores a los puntos de inflamabilidad o de degradación de los propios NV, o de los componentes volátiles (V), o bien pueden catalizar reacciones entre los componentes de la mezcla. Esto significa que para un sistema de  $n$ -componentes, del tipo NV(1)+V<sub>1</sub>(2)+...+V<sub>n-1</sub>(n), el rango de composiciones,  $x_{\text{NV}}$ , que pueden ser medidas de forma isobárica está limitado por la temperatura más baja a aquella, donde se produce algún cambio significativo. En resumen, la problemática del modelado de este tipo de sistemas se engloba en dos etapas:

- (1) *Se desconoce el valor numérico de uno de los coeficientes de actividad  $\gamma_{\text{NV}}$  y como consecuencia, el de la energía de Gibbs de exceso.*
- (2) *Los datos experimentales no cubre el rango completo de composiciones posibles, por lo que se corre el riesgo de que el modelo obtenido produzca resultados incoherentes con la realidad física.*

El manejo de esta problemática requiere tener en cuenta varios aspectos: así, es

fundamental someter a todos los modelos generados para este tipo de sistema a un riguroso análisis, a fin de comprobar la validez del resultado que se produce en todo el rango de composiciones. Se recomienda usar el modelo más sencillo posible, ya que el fenómeno de *oversized* favorecerá la aparición de anomalías que, en otro tipo de problemas, se controlan con la propia información experimental. Además, es importante utilizar la mayor cantidad posible de información, especialmente de entalpías de exceso  $h^E$ , ya que estas proporcionan información al modelo acerca de la relación  $g^E = g^E(T)$ . De hecho, incluso si no se dispone de datos de  $h^E$ , es conveniente incluir restricciones al problema para controlar la citada relación. Esta temática fue abordada durante el periodo de contrato de este doctorando, como FPI, con una estancia en el *Departamento de Engenharia Química* de la *Universidade de Coimbra*. El problema multiobjetivo formulado en las FO de (3.22) se reconvierte en un problema monoobjetivo utilizando un método  $\varepsilon_i$ -constraint, donde se tiene una función objetivo dada por:

$$FO = \sum_{i=2}^n s(\gamma_i) \quad (3.36)$$

en lugar de constituir un objetivo independiente, la entalpía de exceso se utiliza para definir dos restricciones  $\varepsilon_i$ , al problema:

$$\varepsilon_1 \rightarrow h_{\text{cal}}^E / h_{\text{exp}}^E > 0; \quad \varepsilon_2 \rightarrow \left| h_{\text{cal}}^E - h_{\text{exp}}^E \right| < \delta \left| h_{\text{exp}}^E \right| \quad (3.37)$$

donde  $\delta$  es un factor de tolerancia que modifica el óptimo dentro del *frente de Pareto*. Si no se dispone de información experimental  $h_{\text{exp}}^E$ , puede recurrirse a valores estimados por algún otro procedimiento (UNIFAC, por ejemplo), o bien fijar un valor razonable bajo criterios heurísticos. Como el procedimiento no trata de optimizar el error de  $h^E$ , la precisión de los valores de  $h_{\text{exp}}^E$  es poco relevante. Para resolver este problema se utilizó el algoritmo *epscm*, implementado en GAMS®, ya que permite manejar las restricciones de forma más eficiente que MATLAB®. La utilización del test de consistencia propuesto en este trabajo de investigación permite evaluar la calidad del modelo resultante en términos objetivos, detectando los comportamientos anómalos.

### 3.3.4.2. Aplicación a sistemas homogéneos en equilibrio sólido-líquido

Las dos técnicas experimentales utilizadas habitualmente para determinar datos de equilibrio sólido-líquido son: la detección por punto de niebla y la técnica



calorimétrica conocida como Differential Scanning Calorimetry (DSC), las cuales son inherentemente isocráticas. Esto significa que las series de datos están definidas por valores discretos de  $p, T, x_1$ , o en otras palabras, que no se conoce la composición del sólido en las condiciones de equilibrio. En algunos casos, la técnica DSC se utiliza para medir el punto de fusión del sólido, teniéndose datos para  $p, T, w_1$ , donde el valor de  $x_1$  en equilibrio es desconocido, ocurriendo además, que estas series de datos contienen un importante error experimental.

La consecuencia principal de esto es que la ecuación mostrada en (B.9) no puede ser resuelta con datos experimentales y por consiguiente, se desconoce el valor de los coeficientes de actividad de la fase líquida  $\gamma_i$ . Una práctica habitual es suponer que el sólido es puro en el componente más pesado (punto de fusión mal alto),  $x_i=1$  y  $\gamma_i^s=1$ , si bien esto no siempre es adecuado y debe ser cuidadosamente utilizado. La ausencia de valores de coeficientes de actividad hace necesario utilizar una función objetivo basada en las propiedades medidas directamente. Así, para una mezcla de  $n$ -componentes:

$$FO = c_T s(T) + c_p s(p) + \sum_{i=1}^{n-1} c_{x_i} s(x_i) + c_h s(h^E) + c_c s(c_p^E) + c_v s(v^E) \quad (3.38)$$

donde, los tres primeros términos, de hecho, se corresponden con la aplicación del método de máxima verosimilitud, por lo que los correspondientes coeficientes de ponderación están, al menos inicialmente, relacionados con la incertidumbre de medida de cada propiedad.

### 3.4. Discusión y conclusiones del contenido del bloque II

Las aportaciones más importantes de este bloque han sido dos, por un lado la correspondiente propuesta de un nuevo modelo multiparámetro para llevar a cabo una correlación multipropiedad de sistemas multicomponentes y, por otro, el procedimiento de ajuste de datos para este tipo modelo. En este sentido, las conclusiones más destacadas son:

- *Adecuación del modelo propuesto para llevar a cabo correlaciones simultáneas de varias cantidades características del comportamiento de soluciones binarias.*
- *Excelentes resultados en la aplicación de una versión extendida del modelo para sistemas multicomponentes, con aplicación a propiedades de soluciones ternarias.*

➤ *Propuesta de una metodología para modelizar los sistemas en estudio, empleando una optimización multiobjetivo para un algoritmo genético.*

### **BLOQUE III. NUEVO TEST DE CONSISTENCIA DE DATOS**

#### **3.5. Análisis de datos de sistemas binarios de compuestos volátiles en ELV y ELLV**

El estudio del equilibrio líquido-vapor (ELV) de disoluciones binarias de compuestos volátiles ha sido, durante años, uno de los principales focos de trabajo para los investigadores del campo de la termodinámica de fluidos. En el *artículo 1* se justificó este hecho en base a la importancia de la destilación como operación relevante de separación en ingeniería química, comentándose que la mayor parte de los tests de consistencia existentes se limitan a este tipo de equilibrios. La mayoría de los trabajos están referidos a disoluciones binarias de componentes volátiles en ELV, y ellos han constituido la base para enunciar suficientes hipótesis que simplifican la formulación de algunos métodos para valorar la calidad de los datos. Son las que conducen al cálculo de los coeficientes de actividad de las dos especies en solución (la ley de Raoult como referencia, la presencia de ambos componentes en las dos fases, la valoración de las fugacidades, etc). Los precedentes indicados en el capítulo anterior (con los *artículos 1* y *2*), concluyen estableciendo que, pese al esfuerzo realizado hasta ahora por numerosos autores y que incluye la labor recogida en el *artículo 2*, el problema de la consistencia termodinámica no está aún resuelto. No obstante, todas las obras de los diferentes autores que han trabajado en este tema son de gran valor y deben servir como referente para establecer cualquier nuevo método. A pesar de ello, la resolución definitiva del citado problema pasa por la utilización de nuevos enfoques, incluso con la idea de redefinir el propio concepto de “consistencia termodinámica”.

##### **3.5.1. Descripción y objetivos del artículo 6**

A pesar que el objetivo principal de esta investigación es proponer un procedimiento de comprobación global, en el sentido de que sea aplicable a cualquier tipo de equilibrio de fases, se optó por iniciar el trabajo abordando aquellos casos más tratados por los investigadores, que es el de ELV de binarias con compuestos volátiles. De hecho, la existencia de un buen número de métodos, reconocidos únicamente para este tipo de equilibrios, obligó a que la organización del trabajo fuese de esta forma, ya que puede contarse con referencias suficientes para comparar el método propuesto. Más allá de la propia metodología establecida, que incluye las bases científicas del mismo y

el procedimiento numérico de resolución, su elaboración se ha llevado a cabo considerando principios de la Termodinámica y de las Matemáticas reflejados en diversos aspectos del diseño del test.

El *primer concepto* sobre el que se construye el test propuesto es claro: los datos deben ser coherentes con la ecuación de Gibbs-Duhem, ver **ecuación (1.1)**, siendo esta el fundamento científico utilizado por la mayor parte de los métodos. En el planteamiento deben considerarse las siguientes hipótesis iniciales. Como la ecuación de Gibbs-Duhem es una expresión diferencial, informa sobre variaciones en cantidades, es decir, establece relaciones de dependencia entre variables. Por tanto, es necesario que todas ellas sean coherentes (consistentes), siendo indispensable analizar tantas relaciones como grados de libertad tenga el sistema. Además, la propia naturaleza diferencial de la ecuación de Gibbs-Duhem indica que la relación real<sup>1</sup> es desconocida, lo que significa que la Termodinámica no es suficiente en sí misma para describir cómo es tal relación. Tratar de resolver dicha ecuación mediante procedimientos numéricos es inadecuado y falto de rigurosidad, ya que se incluyen los errores de las variables en la resolución; solo se denunciará inconsistencia en caso de errores muy severos y de tipo aleatorio. La forma más adecuada para valorar la consistencia de una serie de datos es disponer de un referente de comparación que verifique la ecuación de Gibbs-Duhem y que represente lo mejor posible el comportamiento real del sistema. En otras palabras, se debe recurrir a un modelo termodinámico. Por ello, se planteó el desarrollo del **bloque II** anterior, para utilizar un modelo matemático adecuado, convirtiéndose este hecho en uno de los pilares fundamentales del método que se propone, ya que no es válido cualquier modelo empírico, ver **Marcilla y col. (2013)**<sup>2</sup> existente.

El *segundo concepto* en el que se fundamenta este nuevo test de consistencia es también la asunción de la inconsistencia de todos los datos, o solo algunos de ellos. Se establece así un status contrario al planteado anteriormente, como si no existiese el problema, y por tanto, “los sistemas no son consistentes”. Pero, lo cierto es que los datos de equilibrio de fases son necesarios y los investigadores e ingenieros necesitan saber si una determinada serie de datos pueden ser utilizados o no. Incluso, dadas dos

---

<sup>1</sup> este “real” se refiere al comportamiento del sistema físico, no al de las observaciones experimentales

<sup>2</sup> **Marcilla, A.; Olaya, M. M.; Serrano, M. D.; Garrido, M. A. 2013.** Pitfalls in the Evaluation of the Thermodynamic Consistency of Experimental VLE Data Sets. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 13198-13208

series de datos para el mismo sistema en las mismas condiciones, se debe conocer cuál es más recomendable para posteriores usos. No obstante, aceptar la idea contraria, de que todos los datos son inconsistentes permite establecer un rango 0/1, cambiando así el enfoque del problema. No se trata de decidir si los datos cumplen/no cumplen, con determinada condición, sino conocer si es admisible o no el error que conllevan. De esto se desprende, por tanto, que los límites para establecer la consistencia son **variables**, y dependen de las necesidades del usuario (investigador/ingeniero) y de la utilización posterior de esos datos. Por ello, en la investigación se han establecido unos límites para la inconsistencia de las diferentes relaciones entre variables, atendiendo a conocimientos heurísticos. Han sido fijados mediante la experiencia adquirida con infinidad de sistemas, tanto reales como artificiales (generados por los autores), a fin de que el método propuesto resulte de utilidad. Un objetivo futuro de esta línea de investigación consistirá en establecer criterios de carácter más específicos, atendiendo al tipo de equilibrio e incluyendo variables económicas (efectos de la inconsistencia en el cálculo de equipos/procesos, etc).

El *tercer concepto* que fundamenta el desarrollo de este test de consistencia es el de la particularidad de los resultados. Esto quiere decir que cada dato experimental tiene asociado un error diferente debido a las condiciones de la experimentación. Así, dentro de una misma serie de datos hay errores sistemáticos que afectan a todos ellos y otros aleatorios que modifican cada uno en diferente medida. Por tanto, se considera que es necesario realizar, tanto una comprobación puntual (punto-a-punto) como global, de las series de datos. Esto permite, no solo aceptar o descartar una determinada serie de datos, sino también localizar los puntos que introducen los errores más importantes. El test de consistencia no es una herramienta de censura del trabajo experimental sino un elemento para valorar la eficacia de la experimentación realizada.

En las páginas siguientes se reproduce el *artículo 6*, donde se muestra el desarrollo y la aplicación del método/test de consistencia a sistemas binarios formados por compuestos volátiles en ELV o ELLV. En resumen, el objetivo principal es proponer un nuevo, y que también consideramos más riguroso, método para valorar la consistencia de los datos, valioso por su utilidad en comparación con otros ya conocidos y por conseguir de forma más cercana la resolución de la ecuación de Gibbs-Duhem, verdadero baluarte del método.

Submitting Author Dashboard

1 Manuscripts I Have Co-Authored

Start New Submission

Legacy Instructions

5 Most Recent E-mails

English Language Editing Service

# Manuscripts I Have Co-Authored

STATUS	ID	TITLE	CREATED	SUBMITTED
ADM: Baulch, Arthur	AIChE-16-	A Rigorous Method to Evaluate the Consistency of Experimental Data in Phase Equilibria. Application to VLE and VLLE	11-Aug-2016	12-Aug-2016
Under Review	18396	<a href="#">View Submission</a>		
		Submitting Author: ORTEGA, JUAN		

## 3.5.2. Artículo 6

**A Rigorous Method to Evaluate the Consistency of Experimental Data in Phase Equilibria, Part I. Application to VLE and VLLE****Luis J. Fernández and Juan Ortega***Grupo de Ingeniería Térmica, 35071-Parque Científico-Tecnológico.  
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain***Jaime Wisniak***Department of Chemical Engineering, Ben-Gurion, University of the Negev,  
Beer-Sheva 84105, Israel***Abstract**

This work forms part of a broader study to validate experimental data of phase equilibria for multicomponent systems from a thermodynamic-mathematical perspective. In this paper the method is presented and justified with application to VLE and VLLE. A procedure based on the Gibbs-Duhem equation is established which presents two independent paths for its resolution: (a) an *integral* method and (b) a *differential* method. Functions are generated for both cases,  $\delta\psi$  and  $\delta\zeta$ , for establishing the verification of data, which are statistically evaluated by their corresponding average values  $[\delta\bar{\psi}, \delta\bar{\zeta}]$ , and the standard deviations  $[s(\delta\psi), s(\delta\zeta)]$ . The conditions for these parameters are previously established using a set of hypothetical systems. So, the limit values for thermodynamic consistency of data are:  $\delta\bar{\psi} < 2$ ,  $s(\delta\psi) < 0.2$ ,  $\delta\bar{\zeta} < 5$  and  $s(\delta\zeta) < 0.2$ . In systems with VLLE, in addition to the previous criteria, must occur that:  $\delta x_{\text{LLE}} < 0.05$  and  $\delta T_{\text{LLE}} < 0.5 \text{ K}$ . The new method was tested with a set of 300 experimental binary systems, biphasic and triphasic, obtained from bibliography, and the results compared with those of other tests known for testing thermodynamic consistency. The results show that the greater rigor of the proposed method is mainly due to the checking of various independent variables. Therefore, the conditions for the new test are verified for fewer systems than using others mentioned in the literature (i.e.: Fredenslund, and direct of Van Ness). Its unique application is sufficient to ensure the consistency of experimental data, without using other tests.

**Keywords:** Consistency-test; Phase Equilibria; VLE; VLLE; Modeling



## 1. Introduction

Technical and scientific applications of vapor-liquid equilibrium (VLE) and vapor-liquid-liquid equilibrium (VLLE) data range from equipment design (rectification columns, flash distillers, etc.) to analysis of molecular interactions based on activity coefficients. For the engineering design of a distillation process, thermodynamics gives information about how the different components of a solution are separated into one or more liquid phases and a vapor phase, at given conditions of temperature and pressure. The experimental information obtained for different equilibrium cases is used in the design of distillation columns. The irruption into the chemical engineering field of precise computational methods requires high quality of laboratory data because slight variations in the equilibrium curve produce undesirable situations, with unnecessary increase in operating costs.

The experience acquired by the authors of this work in phase equilibrium experimentation and in data treatment, has led us to elaborate our own method to verify data quality. For this purpose, information generated by other methods<sup>1-8</sup> has been used in an attempt to formulate a rigorous procedure. The best-known methods and those used most by researchers follow different thermodynamic-mathematical approaches that often give rise to incoherent results, and do not guarantee the quality of the data produced. It is essential to use extensive databases<sup>9-12</sup> of multicomponent systems to verify any method. Although the method proposed here can be useful in different cases of phase equilibria (VLE, VLLE, LLE, SLE), the contents (development and application), has forced us to limit the present contribution to the study of binary VLE and VLLE, leaving the other cases for future papers.

It has been mentioned that experimental equilibrium data, and especially those of VLE equilibria, are sensitive to errors which can, sometimes, limit the validity and practical value of the data. One of the reasons for this is that the experimental procedure is overdimensioned. Hence, in the case of a binary solution three variables are measured (composition of the phases  $x_i, y_i$  and  $p$  or  $T$ ), although the Gibbs phase rule indicate that there are only two degrees of freedom. From a thermodynamic perspective, the experimental data are inconsistent in themselves because of the uncertainties associated with experimentation; more so in VLLE due to the presence of two liquid phases. The thermodynamic validation of the experimental data obtained in the phase equilibria is

conducted with procedures that satisfy the general Gibbs-Duhem equation.

$$\sum_{i=1}^n x_i d \ln \gamma_i = \frac{v^E}{RT} dp - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (1)$$

The resolution of Eq. 1 requires information about the relationship between the activity coefficients and the mixing properties with the canonical variables of the system ( $p, T, x_i, y_i$ ). Several authors<sup>1-8,13-19</sup> have developed empirical thermodynamic consistency tests, based on ways to solve the Gibbs-Duhem equation. However, this problem has not been definitely solved<sup>20</sup> since verification of the consistency by some researchers is sometimes subjective, and even avoided by some authors, who often omit details of the results and/or the methods used.

This work contributes to the subject and proposes a new procedure to study the thermodynamic consistency of VLE and VLLE data. The method takes into account the experiences described by other researchers,<sup>1-8,13-20</sup> and expands upon an idea that initially appeared in a previous study three decades ago,<sup>21</sup> which was not developed at the time. Owing to the length of the proposed method, we give now an outline of it:

- (a) The first part shows the equations used in the proposed test, arising from Eq. 1, and its application to homogeneous (isothermal and isobaric) and non-homogeneous systems.
- (b) The second part of the paper presents our own mathematical model<sup>22-24</sup> used as a data correlation tool. It is important<sup>20</sup> that the model used to evaluate data consistency be the same as that used in the correlation; the results of most tests vary depending on the equation chosen.
- (c) A third section analyses the feasibility of the test, applied first to a set of synthetic/artificial systems and then to a database of 300 systems (270 homogeneous and 30 non-homogeneous) reported in literature. Some of the methods designed by other authors<sup>1-8</sup> are used for comparison. A summary table with the conditions established for each of the tests used in this work appears in Appendix A.

## 2. Theoretical development of the method

To solve Eq. 1 it is necessary to briefly consider the calculations of some of the quantities shown. Thus the activity coefficients  $\gamma_i$  are determined by differentiation of



Eq. 2, which arises when the *gamma-phi* method is applied.

$$\ln \gamma_i = \ln \left( \frac{y_i p}{x_i p_i^o} \right) + \ln \Phi_i \quad \text{where} \quad \ln \Phi_i = \ln \left( \frac{\hat{\phi}_i}{\hat{\phi}_i^o} \right) + \text{Poynting factor} \quad (2)$$

where  $(\hat{\phi}_i/\hat{\phi}_i^o)$  is the ratio of the fugacity coefficients of compound *i* in solution and of the pure product, which are calculated using empirical expressions for virial coefficients<sup>25</sup> and liquid molar volumes.<sup>26</sup> The differential of the activity coefficients is,

$$d \ln \gamma_i = \frac{d \gamma_i}{\gamma_i} = \frac{d y_i}{y_i} + \frac{d p}{p} + \frac{1}{\Phi_i} \left[ \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial T} \right)_{p,y} dT + \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial p} \right)_{T,y} dp + \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial y} \right)_{T,p} d y_i \right] - \frac{d x_i}{x_i} - \frac{d T}{T} \left( \frac{d p_i^o}{d T} \right) \quad (3)$$

The expressions of the derivatives of each of the quantities appearing in Eq. 3 are described in Appendix B. In order not to extend the development of this equation unnecessarily, we consider the particular case of a binary system. Introducing the results obtained of Eq. 3, into Eq. 1, gives, after simplification,

$$\frac{y_1 - x_1}{y_1(1 - y_1)} d y_1 = \left[ 1 - \frac{p y^E}{RT} + p \sum_{i=1}^2 x_i \left( \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial p} \right)_{T,y} \right] \frac{d p}{p} + \left[ \frac{h^E}{RT^2} - \sum_{i=1}^2 x_i \frac{d \ln p_i^o}{d T} + \sum_{i=1}^2 x_i \left( \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial T} \right)_{p,y} \right] d T \quad (4)$$

For the case of isothermal or isobaric data Eq. 4 simplifies to

$$\frac{y_1 - x_1}{y_1(1 - y_1)} d y_1 = \varphi_p d \psi \quad \text{or} \quad \frac{y_1 - x_1}{y_1(1 - y_1)} d y_1 = d \psi(p, T) = \varphi_p d p + \varphi_T d T \quad (5)$$

in which  $\varphi_p$  and  $\varphi_T$  are given by the following expressions, depending on the conditions imposed for the data measurements.

$$\varphi_p = \left( \frac{1}{p} - \frac{v^E}{RT} + \sum_{i=1}^2 x_i \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial p} \right) \quad (6)$$

$$\varphi_T = \left[ \frac{h^E}{RT^2} - \sum_{i=1}^2 x_i \frac{\partial \ln p_i^o}{\partial T} + \sum_{i=1}^2 x_i \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial T} \right] \quad (7)$$

Equation 5 is also a form of the Gibbs-Duhem equation, similar to one proposed by Van Ness<sup>4</sup> for isothermal systems, but generalized for VLE data in different conditions, without assuming ideal phase behavior. This equation can be used to evaluate the possible thermodynamic inconsistency of a set of data, and it can be solved in two ways, which from hereon will be referred to as the “integral form” and the “differential form” of the test. The simultaneous use of both procedures is the way to ensure the quality of the experimental data.

### 2.1. Integral form of the consistency test

The resolution of Eq. 5 between the limits of composition of the vapor phase  $y_1 \in [0,1]$ , by a numerical integration procedure, generates a value for the vapor pressure and for the boiling point of compound 1. A method to analyze the global inconsistency of the system consists in comparing the value obtained and the experimental value. On the other hand, by evaluating the integral between two points within the composition interval of the vapor phase  $[0,1]$ , a point-to-point procedure is obtained, in which the inconsistency is quantified by the difference given by the function  $\psi_i$ , of Eq. 5, by means of:

$$\delta\psi_i = |\psi_{i,exp} - \psi_{i,cal}| \quad (8)$$

Normalizing Eq. 8 and calculating its average value for all the points yields the following global criterion:

$$\delta\bar{\psi} = 100 \frac{\sum_i |\psi_{i,exp} - \psi_{i,cal}| / [\max(\psi_{i,exp}) - \min(\psi_{i,exp})]}{N} \quad (9)$$

Some studies on this matter<sup>4,5,20</sup> have pointed out a need to verify whether the distribution of errors is random, in order to locate systematic errors in the experimentation or in the modeling. It is, therefore, necessary to analyze representation of the residuals ( $y_{1,i}, \delta\psi_i$ ) and their standard deviation by the following equation. Other alternative could be to use a statistic test such as that of Durbin-Watson for future works.

$$s(\delta\psi) = \left\{ \sum_i \left[ \delta\psi_i - \left( \sum_j \delta\psi_j / N \right) \right]^2 / N \right\}^{0.5} \quad (10)$$

### 2.2. Differential form of the consistency test

The *integral form* of the test provides an analysis of the functional  $\psi = f(y_1)$ , established with the experimental data, which should be sufficient as a consistency criterion. However, in practice it is recommendable to conduct an additional study, verifying the relationship between the independent variables by focusing on the expressions  $\psi = f(y_1)$  or  $y_1 = f(x_1)$ . The direct resolution of Eq. 5 is proposed as a suitable test to achieve this purpose, which requires calculating the derivative  $d\psi/dy_1$ , using the relationships shown in Appendix B2. It is, also, recommendable to define a new

expression for  $\zeta$  as:

$$\zeta = \frac{y_1 - x_1}{y_1(1 - y_1)} = \varphi_v \frac{d\psi}{dy_1} \quad (11)$$

The central term of Eq. 11 is calculated using experimental data giving place to  $\zeta_{\text{exp}}$ , while the right-hand term requires an appropriate thermodynamic model, and is referred to as  $\zeta_{\text{cal}}$ . The mathematical relationship expressed by Eq. 11 is purely theoretical, but when applied to real experimental data this equation is formulated as an inconsistency criterion, in other words, a difference is determined for each equilibrium point  $i$  as:

$$\delta \zeta_i = |\zeta_{i,\text{exp}} - \zeta_{i,\text{cal}}| \quad (12)$$

in which this residual constitutes an indicative value of the quality of data. In this way, it is possible to set a global criterion, by analyzing the mean values of  $\delta \zeta$  and its standard deviation, given respectively by:

$$\delta \bar{\zeta} = 100 \frac{\sum_i |\zeta_{i,\text{exp}} - \zeta_{i,\text{cal}}|}{N} \frac{[\max(\zeta_{i,\text{exp}}) - \min(\zeta_{i,\text{exp}})]}{N} \quad (13)$$

$$s(\delta \zeta) = \left\{ \sum_i \left[ \delta \zeta_i - \left( \sum_j \delta \zeta_j / N \right) \right]^2 / N \right\}^{0.5} \quad (14)$$

### 2.3. Extension of the method to partially miscible systems

The theoretical development of above method is valid for the case of homogeneous solutions (VLE). A different treatment is required for systems in which the liquid phase is unstable over a specific range of compositions  $x_1 \in (x_1^I, x_1^{II})$ , at a given  $p$  and  $T$ , a different treatment is required. The proper methodology is developed for the following three situations:

Case 1: Systems in which immiscibility has been experimentally observed in a true state of VLLE equilibrium.

Case 2: Systems with immiscibility in which the LLE region is separate from that of the VLE. These will be referred to as VLE+LLE. Technically, the solution is homogeneous for the entire region in which the VLE exists, so the data verification must be carried out as described previously. Nonetheless, the close



proximity of an immiscibility region can sometimes be an additional source of error, since when calculating activity coefficients in these types of systems values can be obtained that reflect the existence of an unstable phase. This indicates either that: (a) there is a systematic error in the activity coefficients (either from the experimental values or from other parameters used in the calculation, such as vapor pressure), or (b) the system is really a VLLE, which has not been detected by the researcher. In both cases this instability means that the data are not valid for other applications.

Case 3: Systems without immiscibility. Important errors in the calculation of activity coefficients, or in their modeling, produce values of  $\gamma_i$  that indicate the existence of an immiscible region that is not really manifested. Whenever this occurs, the experimental data should be discarded, regardless of the model used.

The above comments indicate that the analysis of consistency require a previous test of phase stability, especially when it is possible that any of the above three cases occur. It consists of two steps:

*Step 1: Verify the liquid phase stability at  $T$  and  $p$ .* This is done using the fact that the first and second derivatives of the Gibbs function ( $g$ ) must be continuous functions of composition  $x$ , at constant  $T$  and  $p$ , that is  $(\partial^2 g / \partial x^2)_{T,p} > 0$ , where:

$$g = g^E + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (15)$$

The numerical procedure analyses the function  $(\partial^2 g / \partial x^2)_{T,p}$ . Once the minimum is found two possibilities can occur: (a) the minimum value is positive so that the liquid phase at  $T$  and  $p$ , is stable (VLE) for any composition, then the algorithm continues the integration. This requires calculating new values for  $d\psi$  and specifying the conditions for the next integration stage, or (b) that the minimum value be negative or zero, the liquid phase is unstable (VLLE) and the limits of the immiscibility gap must be found ( $x_i^I, x_i^{II}$ ) to avoid an incorrect evaluation of the consistency.

*Step 2: Definition of the instability zone.* The isoactivity criteria are used to solve the following equations, with fixed conditions of  $T$  and  $p$ .



$$\left. \begin{aligned} x_1^I \gamma_1^I - x_1^II \gamma_1^II &= 0 \\ x_2^I \gamma_2^I - x_2^II \gamma_2^II &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

where  $x_i^\alpha$  is the limiting composition of  $i$  in the corresponding phase  $\alpha=I,II$ , checking if the composition of the liquid in the conditions established is outside or inside the interval studied. That is, if the composition of the point evaluated in the integration stage  $x_{1,i}$  is outside the instability interval,  $x_{1,i} \notin (x_1^I, x_1^II)$  (note that  $x_{1,i} = x_1^I$  and  $x_{1,i} = x_1^II$  are compositions of the stable phase) the system presents a biphasic state of VLE and the integration continues. On the contrary, if the system presents VLLE with a discontinuity in the liquid phase, the integration must be discontinued. This affects the evaluation of consistency, so this region should be bypassed, retaking the integration at that composition where the liquid phase is stable again. For example, starting the integration at  $x_1=0$ , it reaches a point ( $x_{1,i} \approx x_1^II$ ) where the immiscibility appears (integration is interrupted). After discontinuity, the integration continues from  $x_{1,i} = x_1^I$ , at constant  $T_i$  y  $p_i$ , to  $x_1=1$ . If VLLE data are available (case 1) with values of  $p_i, T_i, y_{1,i}, x_1^I, x_1^II$  the consistency for VLLE is verified when:

$$\delta x_{LLE} = \max \left\{ |x_{1,exp}^I - x_{1,cal}^I|, |x_{1,exp}^{II} - x_{1,cal}^{II}| \right\} < 0.05 \quad \text{and} \quad \delta T_{LLE} = |T_{LLE,exp} - T_{LLE,cal}| < 0.5 \text{ K} \quad (17)$$

where  $T_{LLE}$  and  $(x_{1,exp}^I, x_{1,exp}^{II})$  are the temperature and solubility limits of the VLLE region, respectively. Equation 17 constitute an additional condition to those established for VLE, Eqs. 8-14, and are specific for VLLE. Sometimes it is important to consider several sets of parameters for the thermodynamic model used, to discard the fitting effects. If either case 2 or 3 is presented, the test is not verified. Figure 1 shows an overall scheme of the procedure followed to apply the consistency method/test, thus including three blocks corresponding to the *integral* and *differential forms* and evaluation of the phase instability.

FIGURE 1

#### 2.4. Evaluation of inconsistencies

Average errors given by Eqs. 9 and 13, and the mean standard deviations, Eqs. 10 and 14, comprise a set of parameters that can be used to establish a *rigorous*

consistency test, analyzing simultaneously the different relationships of dependency among the experimental variables. Nonetheless, to complete the approach proposed in this work some criteria must be defined to evaluate the quality of a series of data or, in other words, to establish acceptable limits for the parameters established by the previous equations. Wisniak et al.<sup>20</sup> recommend using the equations proposed by Malesinski<sup>27</sup> in combination with rules for error propagation to estimate tolerance limits. This procedure has been used here, recording the equations needed in Appendix C. By means of numerous numerical applications, values have been explored for the different parameters using an analysis of multiple data series, similar to that proposed by other authors (e.g.: Wisniak,<sup>7</sup> Kojima et al.<sup>8</sup>). The results (shown afterwards) indicate that the experimental data may be considered consistent when the following criteria are met:  $\delta\bar{p} < 2$ ,  $s(\delta\psi) < 0.2$ ,  $\delta\bar{\zeta} < 5$  and  $s(\delta\zeta) < 0.2$ .

### 3. Multifunctional model used in the correlation of equilibrium data

To perform a consistency analysis with the model proposed here requires using a mathematical model that obeys the Gibbs-Duhem equation and that suitably represents the experimental behavior of the study system. For several years, we have been using our own model,<sup>22-24</sup> with excellent results, for the simultaneous correlation of different thermodynamic properties of binary systems. When applying the method, this model is used for both data correlation and consistency analysis. The simplest form of the model for a binary system is,

$$g^E = z_1 z_2 \sum_{i=0}^m g_i(p, T) z_1^i \quad (18)$$

where the limit  $m$  is chosen by the researcher taking into account the complexity of the system. The so-called *active fraction*  $z_i$  of component  $i$  (representing the contribution of  $i$  to the mixing process) is a function of the composition  $x_i$ , and is expressed mathematically as:

$$z_i = x_i k_{i1} / (x_1 + x_2 k_{i1}) \quad (19)$$

where the parameter  $k_{i1}$  is unique for a given system (for a pure compound  $k_{ii}=1$ ). The authors have proposed several ways of calculating  $k_{i1}$ , depending on the property being correlated. In spite of this, in this work in the treatment of Gibbs function  $g^E$ , the value of  $k_{i1}$  is calculated using the same correlation procedure, giving the model more



flexibility. Values of  $g_i$  in Eq. 18 are functions of the temperature and pressure of the system, and the relationship between these variables must be adapted to the requirements of the system. The equation usually used is:

$$g_i = g_{i1} + g_{i2}p^2 + g_{i3}pT + g_{i4}/T + g_{i5}T^2 \quad (20)$$

As in Eq. 15  $g=g(p,T,x)$ , this must be used in the thermodynamic consistency analysis of VLE data, since it can estimate the enthalpies and excess volumes required for Eq. 1. In practice, the numerical values of  $h^E$  and  $v^E$  are required and must be included together with the VLE in the correlation procedure. When values of the excess properties are not available, one option is to obtain them by a predictive procedure (UNIFAC,<sup>28</sup> COSMO-RS,<sup>29</sup> etc.) in spite of the error (sometimes significant) that these methods can introduce. Experience has shown these errors are lower than those produced if excess quantities are ignored altogether. The correlation of  $h^E$  and  $v^E$  data is considered using Eqs. 18 and 20, obtaining, respectively,

$$h^E = z_1 z_2 \sum_{i=0}^m \left[ g_i - T \left( \frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_{p,x} \right] z_i^i \quad \left( \frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_{p,x} = g_{i3}p - g_{i4}/T^2 + 2g_{i5}T \quad (21)$$

$$v^E = z_1 z_2 \sum_{i=0}^m \left( \frac{\partial g_i}{\partial p} \right)_{T,x} z_i^i \quad \left( \frac{\partial g_i}{\partial p} \right)_{T,x} = 2g_{i2}p + g_{i3}T \quad (22)$$

The values of the  $g_{ij}$  coefficients in Eqs. 20-22, are obtained by a multiobjective optimization procedure, using the standard deviation,  $s(y^E)$ , of each property to quantify the goodness of fit.

$$s(y^E) = \left[ \sum (y_{exp}^E - y_{cal}^E)^2 / N \right]^{0.5} \quad (23)$$

In the specific case of VLE data, for which activity coefficients are available, those corresponding to  $s(\gamma)$  are also used

$$s(\gamma) = \left[ \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^N (\gamma_{i,exp} - \gamma_{i,cal})^2 / N \right]^{0.5} \quad (24)$$

If the data are consistent, the results of the fit of VLE would be identical regardless of whether Eq. 24 is taken into account or not. For the treatment of real data it is important to take into account both relationships, Eqs. 23 and 24, when formulating the *Pareto front*, although afterwards each of these is weighted to achieve the best fit possible.

The data correlation of LLE, which provides additional information about the

behavior of  $g^E$ , and is necessary to evaluate the consistency of VLE equilibria, requires a different treatment, which has been discussed in previous works.<sup>24</sup> This method consists of two steps:

(a) Optimization based on isoactivity criteria, Eqs. 18. This methods requires searching for a population that satisfies this condition, beginning with randomly-generated values, and the following objective function:

$$OF_r = \left[ \sum_{i=1}^2 \sum (x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II})^2 / N \right]^{0.5} \quad (25)$$

(b) Minimizing the error of fit. The final population of the previous step is used as the start step together with the following objective function:

$$OF_x = \left[ \sum_{\alpha=1}^{11} \sum_{i=1}^2 \sum (x_{i,exp}^{\alpha} - x_{i,cal}^{\alpha})^2 / N \right]^{0.5} \quad (26)$$

where the  $x_{i,cal}^{\alpha}$  are obtained by resolving the system of Eqs. 16 for each temperature and pressure. This step includes the constraint of having to satisfy the phase stability condition, see section 2.3, mistakenly penalizing unstable solutions. This procedure achieves the best fit of Eq.18 to the experimental data set. The values calculated with this equation, hereon referred to as  $g_{LLE}^E$ , can be used in the modeling process instead of the  $x_{i,cal}^{\alpha}$ . The correlation procedure is better performed using strong multiobjective evolutionary algorithms, such as the NSGA-2 version (Non-dominated Sort Genetic Algorithm-2)<sup>30</sup> computationally more efficient than the original version of the method, of Srinivas and Deb.<sup>31</sup> Alternatively, the objective function of a multivariable algorithm is written as:

$$OF = c_1 s(g^E) + c_2 s(\gamma_i) + c_3 s(h^E) + c_4 s(v^E) + c_5 s(g_{LLE}^E) \quad (27)$$

where the  $c_i$ 's are the pertinent weighting coefficients, used to scale the different properties. Equation 27 is minimized with the method described above in order to obtain an *optimum Pareto front* and select the most appropriate result. In our research, we have achieved excellent results using a linear combination of different terms of Eq. 27, while operating the algorithm to achieve a unique objective for each combination of  $c_i$ . In contrast to other model-based methods, the validity of the model is checked using the same procedure as that for the experimental data by using the derivatives of the activity coefficients. In other words, the method can simultaneously evaluate the



experimental data set+model, determining the quality of this grouping. It is, therefore, important to achieve a good parametrization of the model using the advanced optimization techniques described previously. Nonetheless, multifunctional modeling has both advantages and disadvantages. On the one hand, it improves the relationship between thermodynamic functions and canonical variables, i.e: through temperature ( $h^E$ ), pressure ( $v^E$ ) or by composition (LLE). On the other hand, the multiobjective correlation sacrifices the quality of the representation of each of the individual properties, having to act in the *Pareto front*.

It is advisable not to treat all the VLE data of one unique system simultaneously, as this can distort the consistency evaluation. In this case, sometimes, LLE data are employed instead, but this is not recommended as it leads to a poorer modeling. However, LLE data can also provide additional information, which is especially necessary when the data series includes few points.

Another important observation in the section on data treatment is that series with few data can easily produce inadequate correlations, especially when data are not available at extreme compositions. This is especially serious in VLLE systems, where the immiscibility regions cannot be described. The use of additional information, such as  $h^E$  and LLE data, can help to mitigate these drawbacks.

#### 4. Results of the test

##### 4.1. Theoretical case

The proposed test has been first applied to analyze hypothetical systems, for which the data are defined on the basis of previously established or “controlled” conditions. Appendix D includes a procedure to obtain such values for a case of iso- $T$  VLE, and another for iso- $p$ , which, in practice, has an acceptable consistency. The graphs arising from the consistency analysis (*differential* and *integral forms*) of this system are shown in Figure S1(a) (Supplementary Material) for iso- $T$  and in Figure S1(b) for iso- $p$ . The final results of the parameters of the proposed method, compiled in Table 1 (as Systems 1a and 1b), are lower than the maximum limits, as to be expected. This also occurs with the methods of Van Ness,<sup>5</sup> Fredeslund,<sup>6</sup> and Kojima;<sup>8</sup> this happens because the system has been designed assuming negligible errors in characteristic quantities of equilibrium. Next, the response of the test parameters to different types of



errors in the experimental data is studied, introducing errors as disruptions in the hypothetically elaborated data series. This gives rise to systems 2, 3, ..., 6.

Hence, system 2a (*iso-T*), is defined with measurements obtained under conditions in which the uncertainty in pressure is higher than the permissible limits, ( $\pm 1$  kPa), giving rise to the equilibrium data shown in Figure S2(a). The parameter  $s(\delta\psi)$ , see Table 1, produces values higher than the established limit, showing that the system does not verify the method. Both the Fredenslund method, and Van Ness' direct test indicate data consistency in spite of the high error introduced in the pressure. Kojima's infinite dilution test also declares consistency because its parameters  $I_i$  are within the acceptable limits.

TABLE 1
---------

In the next case, System 3a, it has been assumed that the data were determined using an experimental setup with an acceptable precision, but introducing a systematic error of  $p+1$  kPa in the measurement of  $p$ . Figure S2(b) shows the results of using the proposed test on this series of artificial data. The parameters needed to analyze the data consistency are compiled in Table 1. In this case, the mean value of  $\delta\zeta$  exceeds the consistency margin. The function  $s(\delta\psi)$  (the standard deviation of the residual temperature) also exceeds the acceptable limits, proving the data are inconsistent, as do the other three methods chosen for comparative purposes.

A similar analysis is applicable to *iso-p* data, assuming that the temperature contains a randomly high value, for example  $T\pm 1$  K, (System 2b), or a systematic error of  $T+1$  K (System 3b). The results appear in Figure S3 and Table 1. The test shows high values for  $\delta\zeta$  and for the standard deviation  $s(\delta\psi)$ , indicating that the data are inconsistent the same results given by Kojima's method. The Van Ness test indicates that the data for both systems are inconsistent, while the Fredenslund's test indicates that only the first is consistent.

Another source of error which affects the test and can be evaluated is that of phase compositions. Figures S4 and S5 show the effect of introducing random errors of  $x_1, y_1 \pm 0.01$  (Systems 4a,b) or systematic errors of  $x_1, y_1 + 0.01$  (Systems 5a,b) in the molar fractions of both phases for the example solutions. The parameters  $s(\delta\psi)$  and  $\delta\zeta$  reflect

the inconsistency of the data, although the remaining results are acceptable. The three tests chosen are permissive with the random errors but not with the systematic ones.

A common practice, but one to not be recommended, is the omission of values or correlations of the vapor pressures when presenting VLE data. This property exerts a notable influence on the calculation of  $\gamma_i$  and of  $g_i^E$ , originating serious problems in the consistency analysis. Hence, we have also studied the response of the test in the presence of defects in the model used to describe the vapor pressure. In Eq. D.1 of Appendix D, the  $A$  value of Antoine's equation has been changed from 5.97 to 6.00; this produces a difference of 0.6 kPa at 298.15 K in  $p_A^\circ$ . The results now obtained for each tests, using the  $\gamma_i$  values recalculated, appear in Table 1, System 6a,b. The value obtained for  $\delta\zeta$  is noteworthy, in that it reaches values 12.4 % higher than the established limit. The curves in Figure S5 show the differences in the  $\zeta$  values for the synthetic values and those of the consistency test. The same phenomenon is present, although to a lesser extent, in the representation of  $\psi$ .

The results of these experiments show that the consistency tests used nowadays, and also here for comparative purposes, declare as valid some systems with high random errors, because they do not include all the variables involved in the analysis. Of the four parameters established in the proposed method,  $\delta\zeta$  and  $s(\delta\psi)$  are the ones most sensitive to the disruptions carried out and, therefore, reveal inconsistencies. The influence of  $\delta\bar{p}$  is also important. This application shows that the proposed method is more rigorous to detect the experimental errors of data equilibria, and is a suitable criterion for analyzing thermodynamic consistency without the need for additional procedures.

#### 4.2. Practical application of the method to the chosen set of systems

The data set obtained experimentally presents some complexity, but this is not comparable to the simulation carried out in section 4.1 to verify the value of the proposed method. Therefore, the test proposed here for real data must first be rigorously tested for a representative example of VLE data chosen from databases. The application was tested on a set of 270 zeotropic and azeotropic systems of homogeneous binary solutions and 30 non-homogeneous systems. In addition to the VLE data, values of the excess properties ( $v^E$  and  $h^E$ ) have been used and, also, LLE data of the system studied,



extracted from the literature, with the purpose of including them in the modeling stage, as described in section 3.

The degree of the polynomial in Eq. 18 is fixed depending on the requirements of each system, ranging from 0 to 2; also, the number of terms in Eq. 20 is chosen so as not to over-parametrize the model. In all the systems chosen, the non-ideal nature of the vapor phase has been considered; in the *iso-p* VLE the slope of the vapor pressure was calculated by Antoine's equation (see Eq. B4). The final results of the method were compared with the results of tests available in the literature: the area-test,<sup>1,2</sup> composition-resolution,<sup>3</sup> direct-Van Ness,<sup>5</sup> Fredenslund-test,<sup>6</sup> Wisniak-test<sup>7</sup> and Kojima's infinite dilution-test.<sup>8</sup> Table 2 shows the evaluation carried out with the different methods for the entire group of systems chosen. The 300 systems were first divided into two groups: VLE and VLLE. The VLEs were separated in two subgroups: aqueous and non-aqueous systems, the latter in others containing a significant number of binaries formed by compounds of similar chemical nature (alkanols+ester or ketones, alkanols+alkanes, benzene, halogen derived or alkanols, ester+alkane and others not included in the previous cases. Such a detailed classification was not used for the VLLE, owing to the limited number of systems presenting these equilibria.

TABLE 2
---------

The main results indicate that the new method proposed here declares the consistency of 42% of the homogeneous systems studied (270), increasing up to 44% for the whole group (300). This percentage is lower than the one achieved with the Fredenslund-test (56%) and the direct test of Van Ness (57%), two tests frequently used by researchers. However, it is interesting to look for coincidences (systems for which two methods produce the same verdict). Hence, the degree of coincidence between the new method and that of Fredenslund is 74%, while the coincidence between the former and the direct Van Ness is 67%. Moreover, the percentage of coincident verification of the three methods is 59%. Clearly, the lower degree of verification for the proposed test is associated with its greater rigor. The area-test is verified in 38% of the systems studied, although the degree of coincidence is lower than ours, 60%. The composition-resolution method and that of Kojima's infinite dilution-test are more restrictive than

previous ones, with verification indices of 23% and 30% respectively. Wisniak's test verifies 67% of all the systems. Below, six systems taken from Table 2 are studied in detail, to provide an exhaustive study of the global approach proposed, including the corresponding comparisons.

1.- Ethanol(1)+water (2) system at 323.15 K, *iso-T* VLE, Kurihara et al.<sup>32</sup>;

To apply the method proposed in this work the experimental values of VLE and other  $v^E$  and  $h^E$  values taken from the literature were fitted.<sup>33-37</sup> Figure 2(a) shows the results of the test for this system, revealing that the model reproduces well the behavior of the data. Hence, the characteristic parameters of the test are quantitatively small:  $\delta\bar{p}=0.48$ ,  $\delta\bar{\zeta}=1.0$ ,  $s(\delta\psi)=0.02$ ,  $s(\delta\zeta)=0.03$ . The residual of pressure, represented in Figure 2(b), is within the limits of error established for the corresponding expressions in Appendix C, Eq. C2. All of the other tests used produced positive results, see Table 2, except for the area-test, owing to the high values of the activity coefficients of this system. Undoubtedly, the results of the different methods qualify the data set chosen as being of good experimental quality, presenting a very low inconsistency.

FIGURE 2

2.- 2-Propanol+water system at 101.32 kPa, *iso-p* VLE, Verhoeve and Schepper<sup>38</sup>;

The data of this azeotropic system were correlated with Eq. 18, with  $v^{E,39-41}$  and  $h^{E,42,43}$  data taken from the literature. The VLE data are represented graphically in Figure 2(c), together with the curves produced by the consistency analysis. The *integral* and *differential forms* of the consistency method both reveal an appropriate behavior of the experimental data, with mean residual values of  $\delta\bar{\zeta}=1.7$  and  $\delta\bar{p}$  and standard deviations of  $s(\delta\zeta)=0.03$  and  $s(\delta\psi)=0.08$ . Figure 3(b) shows the residual temperature, and shows that most of the data are within the limits established for consistency. The residual of the first two points exceeds the established limit, although not enough to disrupt the global consistency of the system. Omitting these points from the data series would produce a poor description of the region of low alcohol



composition, and it is considered more detrimental to exclude these data than to accept the error they produce. The other methods confirm the consistency of the system, with the single exception of the composition-resolution method.

FIGURE 3

3.- Benzene+Octane system at 101.32 kPa, *iso-p* VLE, Sieg.<sup>44</sup>:

There are some singularities in the experimental values of this system, see Figure 4. Several values are grouped around of several quasi-exact compositions but with different temperatures, see Figure 4(a). The dispersion of characteristic VLE values for  $\gamma_1$  and also, for the Gibbs adimensional function  $g^E/RT$ , are shown in Figure 4(b), showing the uncertainties for the system chosen. The values obtained for the  $\gamma_1$  (close to one) call to mind the sensitivity to experimental error and to possible errors in the model used for vapor pressure, at least partially to explain the quasi-random distribution of the points.

It is important to caution against the suitability of evaluating VLE data on the basis of  $\gamma_1$  values alone, especially in solutions for which quasi-ideal values are used. In this analytical approach, small values (closed to 1) of  $\gamma_1$  have very little influence on the calculations, hence, the effect of their errors is equivalent to their weight. However, this assumption should be considered with caution, and should always be accompanied by verification of the function  $\gamma_1 = \gamma_1(x_1)$ , confirming, by a stability analysis, that it does not contain any incoherent singular points.

FIGURE 4

Modeling of this system is carried out with  $v^E$  and  $h^E$  data from the literature,<sup>45-50</sup> achieving an acceptable fit. Far from a deficiency, the inability to achieve a better correlation of the proposed method is, in fact, an additional indicator of the inconsistency of the data, a fact that has already been pointed out by several authors.<sup>5,20</sup> The curves of  $\gamma_1$  and  $g^E/RT$  are shown in Figure 4(b). Application of the proposed test



generates a set of parameters with values within the limits, except for the deviation of the residual temperature  $s(\delta\psi)=0.41$ . These results imply that the cause of the inconsistency in this system, in addition to an inadequate resolution in the calculation of  $\gamma_i$ , derives from inaccuracies in the temperature measurements, although both of these are dependent. The previous observations are supported by the representation of the curves of the test [Figure 4(a)] and of the residuals [Figure 4(c)]. Table 2 shows the consistency results for this binary using other tests. The direct Van Ness test and that of Wisniak verify the quality of the data, however the other not.

#### 4.- 1-Propanol+Chlorobenzene system at 101.32 kPa, *iso-p* VLE, Rao et al.<sup>51</sup>:

These data appear in Figure 5(a). Some discontinuity in the behavior of  $T=T(x_1)$  can be observed, around  $x_1=0.5$ , probably because the experiments were carried out at two different times. The data correlation was carried out simultaneously with values of  $v^E$  and  $h^E$  from the literature.<sup>52-56</sup> The results of applying different methods to validate the VLE data are recorded in Table 2. This data set was not verified by any of the methods, except for that of Wisniak, which gave a low value for the parameter  $D=1.6$ . A representation of the residuals  $\delta\psi_i$  is shown in Figure 4(b), with the systematic data error, especially in those obtained at compositions of  $x_1>0.5$ .

FIGURE 5

#### 5.- Water +1-Butanol system at 101.32 kPa, *iso-p* VLLE, Lladosa et al.<sup>57</sup>:

Here the method is applied to a non-homogeneous system. The modeling uses  $h^E$  and LLE data of Marongiu et al.<sup>58</sup>. Figure 6 shows the experimental results together with those obtained after applying the *integral* and *differential* forms of the test. It is seen that the model, Eq. 18, satisfactorily reproduces the set of VLLE data. The parameters of the proposed test give:  $\delta\zeta^{\bar{}}=5.3$ ,  $\delta\bar{\psi}=0.28$ ,  $s(\delta\zeta^{\bar{}})=0.08$  and  $s(\delta\psi)=0.004$ . The value of  $\delta\zeta^{\bar{}}$  is high and close to the limit established for this parameter. However, in Figure 6(a) two points are in the immiscible region. If these values are omitted in the global treatment of the method, the value of  $\delta\zeta^{\bar{}}$  is reduced to

2.8. Regarding the reproduction of LLE, the parameters found are:  $\delta N_{LLE} = 0.02$  and  $\delta T_{LLE} = 0.32 \text{ K}$ . The system can, therefore, be considered to be consistent. The other tests do not verify the conditions imposed in each case. Taking into consideration the evident quality of the data, see Figure 6, and the excellent modeling, with an appropriate thermodynamic equation, it is concluded that the other methods are not adapted to analyze VLLE systems.

FIGURE 6

6.- Methanol+Heptane system at 298.15 K, *iso-T* VLLE, Hongo et al.<sup>59</sup>:

The equilibria of these systems were correlated, together with LLE<sup>60</sup> and  $h^{E,61}$  data before evaluating their thermodynamic consistency. The results of the test, Figure 7(a), show that the immiscibility region estimated by the model is wider than that indicated by the experimental data. The curves of  $g^E/RT$  and of  $\eta$ , Figure 7(b), indicate that the values are inadequate for high methanol compositions. This reflects a problem in the values of vapor pressures provided by the authors. In this case, the poor representation of the instability is a consequence of the values of  $\eta$  calculated, giving a result of data inconsistency with the proposed procedure, coinciding in this case with the area-test. The other methods validate the experimentation for this system. This is also demonstrated by the relatively small values of the stability statistic based on the composition:  $\delta N_{LLE} = 0.04$ . The remaining parameters of the proposed method are:  $\delta \zeta = 7.9$ ,  $\delta \bar{\psi} = 4.8$ ,  $s(\delta \zeta) = 0.9$  and  $s(\delta \bar{\psi}) = 0.5$ .

FIGURE 7

## 5. Discussion

The method proposed here to test the thermodynamic consistency of phase equilibria is the result of an in-depth (theoretical and experimental) research conducted by the authors in other studies<sup>20-24</sup> over the past thirty years. This first part presents the application of the method to different cases of phase equilibria. The procedure



suggested performs a rigorous evaluation of the VLE data of homogeneous binary solutions, and heterogeneous binaries with VLLE. The procedure is based on the solution of the Gibbs-Duhem equation using two independent pathways, the *integral* and *differential forms*, generating statistical parameters for each of them, referred to, respectively, as  $\zeta$  and  $\psi$ , produced by Eqs. 9-14.

The method/test uses an empirical model with a good capacity to represent experimental data that establishes a consistent standard of comparison. The comparison is made by analyzing equations and degrees of freedom of VLE (2 degrees of freedom) or VLLE (1 degree of freedom) to ensure coherence in all thermodynamic relations. The model chosen can simultaneously represent the VLE and VLLE, without great computational difficulty, even verifying phase stability, which is particularly important when the systems present high values of activity coefficients.

The applicability of the proposed method was tested on a set of hypothetical binary systems, with artificial generation of equilibrium canonical variables, permitting limits to be defined for the statistical parameters  $\zeta$  and  $\psi$ . The results of the tests are recorded in Table 1, and are used to establish the following numerical limits for the parameters mentioned:  $\delta\bar{\psi} < 2$ ,  $s(\delta\psi) < 0.2$ ,  $\delta\bar{\zeta} < 5$  and  $s(\delta\zeta) < 0.2$ .  $s(\delta\psi) < 0.2$ . The heterogeneous systems require an additional check for locating the immiscibility region and should be verified that the following conditions are complied:  $\delta T_{\text{LLE}} < 0.5 \text{ K}$  and  $\delta x_{\text{LLE}} < 0.05$ . The method was used to verify the quality of experimental data for around 300 binary systems grouped as: VLE (270) with five subgroups and VLLE (30), see Table 2, extracted from literature, and comparing the results with those of other known methods/tests. Figure 8 corresponds to a bar-graph representing the grouping of results of Table 2 reflecting the percentages of data from the six mentioned series validated by each of the methods. The figure shows that the new test offers a higher rejection index than some of those chosen for comparison (e.g.: Fredenslund y col.,<sup>6</sup> Van Ness,<sup>5</sup> and Wisniak<sup>7</sup>). The proposed test confirms the good quality of data by 42 % of the systems selected, being less strict to that of composition-resolution<sup>3</sup> and Kojima.<sup>8</sup> For the VLLEs the proposed test positively verifies a greater number of systems than the others. A deduction from Figure 8 is that a uniform tendency in verification percentages of different tests for the group selected in this study is not appreciated.

Lastly, we believe that can be used as a verification necessary tool to validate equilibrium VLE and VLLE data, saving in this way the recommendation of the simultaneous use of several tests/methods.

FIGURE 8

## Nomenclature

## Symbols

$A, B, C$	Parameters of the Antoine equation
$A_p$	Parameter of area-test
$B_{ii}$	Second virial coefficient of the pure compound i
$B_{ij}$	Second virial coefficient of mixture of compounds i and j
$D$	Parameter of Wisniak-test
$g$	Mixing Gibbs energy, J·mol <sup>-1</sup>
$g^E$	Excess Gibbs energy, J·mol <sup>-1</sup>
$g_i$	Implicit function of Eq. 18
$g_{ij}$	Parameters of Eq. 20
$h^E$	Excess enthalpy, J·mol <sup>-1</sup>
$\Delta h_i^{vap}$	Enthalpy of vaporization of the pure component i, J·mol <sup>-1</sup>
$\Delta h^{vap}$	Enthalpy of vaporization of a mixture, J·mol <sup>-1</sup>
$I_i$	Parameter of Infinity dilution test of compound i
$J_i$	Parameter of composition-resolution test
$k_{it}$	Characteristic parameter of Eq. 19
$m$	Number of parameters in Eq. 18
$N$	Number of experimental data
$n$	Number of compound in solution
$OF$	Multiobjective function
$OF_r$	Objective function based in isoactivity criteria
$OF_x$	Objective function based in the composition
$p$	Pressure, kPa
$p_i^o$	Vapor pressure of the pure component i
$s(y^E)$	Standard deviation for the property $y^E$
$s(\gamma)$	Standard deviation for the activity coefficients
$\Delta s_i^o$	Vaporization entropy of the pure component i, J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\Delta s$	Vaporization entropy of the mixture, J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$R$	Gas constant, J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$T$	Temperature, K
$T_r$	Reduced temperature
$T_{r,0}$	Reduced temperature at the reference state, 0

$T_i^o$	Boiling temperature of pure compound i at certain pressure
$v_i^o$	Saturated volume of the pure compound i, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$v^E$	Excess volume, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$x_i$	Mole fraction of compound i in the liquid phase
$X, f$	Generic functions
$y_i$	Mole fraction of compound i in the vapor phase
$z_i$	Active fraction of the compound i, Eq. 19

## Greek letters

$\alpha$	Generic liquid phase
$\Delta$	Increment
$\delta$	Residual
$\delta_{ij}$	Relation of virial coefficients: $\delta_{ij} = 2 B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$
$\kappa_i$	A generic variable
$\zeta$	Phase composition relation coefficient, Eq. 11
$\delta\zeta$	Residual of $\zeta$ , Eq. 12
$\delta\bar{\zeta}$	Normalize main value of $\delta\zeta$ , Eq. 13
$s(\delta\zeta)$	Standard deviation of $\delta\zeta$ , Eq. 14
$\gamma_i$	Activity coefficient of the compound i in the liquid phase
$\Phi_i$	Function defined in Eq. 2
$\hat{\phi}$	Fugacity coefficient of the compound i in a mixture
$\phi_i^o$	Fugacity coefficient of the pure compound i
$\varphi_\varphi$	Characteristic factor of Eq. 5
$\varphi_P$	Pressure effect factor, Eq. 6
$\varphi_T$	Temperature effect factor, Eq. 7
$\psi$	Main variable in Eq. 5
	Isobaric systems: $\psi = T$
	Isothermal systems: $\psi = p$
$\delta\psi$	Residual of $\psi$ , Eq. 8
$\delta\bar{\psi}$	Average normalize value of $\delta\psi$ , Eq. 9
$s(\delta\psi)$	Standard deviation of $\delta\psi$ , Eq. 10

## Superscripts/Subscripts

LLE	Liquid-liquid equilibria
exp	Experimental data
cal	Calculated
o	Pure component
I	Liquid phase rich in compound 1
II	Liquid phase rich in compound 2



### Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support from the Ministerio de Economía y Competitividad (Spain) for the project CTQ2015-68428-P. One of us (L.F.) is grateful for the financial support received for his contract BES-2013-064018. This work forms part of the Doctoral Thesis of one of authors (L.F.)

### Literature Cited

- [1] Herington EFG. A Thermodynamic Test for the Internal Consistency of Experimental Data on Volatility Ratios. *Nature*. 1947;160:610-611.
- [2] Redlich O, Kister T. Thermodynamics of Nonelectrolyte solutions. *Ind. Eng. Chem.* 1948;40:341-345.
- [3] Van Ness HC. Precise testing of binary vapour-liquid equilibrium data by Gibbs-Duhem equation. *Chem. Eng. Sci.* 1959;11:118-124.
- [4] Van Ness HC, Byer SM, Gibbs RE. Vapor-Liquid Equilibrium: Part 1. An appraisal of data reduction methods. *AIChE J.* 1973;19:238-244.
- [5] Van Ness, HC. Thermodynamics in the treatment of vapor/liquid equilibrium (VLE) data. *Pure & Appl. Chem.* 1995;67:859-872.
- [6] Fredenslund A, Gmehling J, Rasmussen P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC a group contribution method. Amsterdam: Elsevier, 1977.
- [7] Wisniak J. A new test for the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993;32:1531-1533.
- [8] Kojima K, Moon HM, Ochi, K. Thermodynamic consistency test of vapor-liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilib.* 1990;56:269-284.
- [9] Gmehling J, Onken U, Arlt W, Grenzheuser P, Weidlich U, Kolbe B, Rarey J. Vapor-liquid equilibrium data collection, Chemistry Data series, Frankfurt/Main:DECHEMA, 1981.
- [10] A. Kazakov A, Muzny CD, Kroenlein K, Diky V, Chirico RD, Magee JW, Abdulagatov IM, Frenkel M. NIST/TRC SOURCE Data Archival System: The Next-Generation Data Model for Storage of Thermophysical Properties. *Int. J. Thermophys.* 2012;33:22-33.
- [11] Hirata M, Ohe S, Nagahama K. Computer aided data book of vapor-liquid

- equilibria. Tokyo and Amsterdam: Kodansha limited and Elsevier, 1975.
- [12] Maczynski A, Bok A, Oracz P, Skrzec A. Vapor-liquid equilibria. Poland: Thermodynamic data center, 1997.
- [13] Kurihara K, Egawa Y, Ochi K, Kojima K. Evaluation of thermodynamic consistency of isobaric and isothermal binary vapor-liquid equilibrium data using the PAI test. *Fluid Phase Equilib.* 2004;219:75-85.
- [14] Dohnal V, Fenclová D. A new procedure for consistency testing of binary vapour-liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilib.* 1985;21:211-235.
- [15] Kollar-Hunek, K, Kemeny, S, Heberger, K, Angyal, P, Thury, E. Thermodynamic consistency test for binary VLE data. *Fluid Phase Equilib.* 1986, 27, 405-425.
- [16] Trejos VM, López JA, Cardona CA. Thermodynamic consistency of experimental VLE data for asymmetric binary mixtures at high pressure. *Fluid Phase Equilib.* 2010;293:1-10.
- [17] Kato S. Thermodynamic consistency test for the binary constant-temperature VLE data using numerically optimized binary parameters. *Fluid Phase Equilib.* 2010;297:192-199.
- [18] Eubank PT, Lamonte BG. Consistency tests for binary VLE data. *J. Chem. Eng. Data.* 2000;45:1040-1048.
- [19] Liebermann E, Vojtech F. Thermodynamic consistency test method. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1972;11:280-281.
- [20] Wisniak J, Apelblat A, Segura H. An assessment of thermodynamic consistency tests for vapor-liquid equilibrium data. *Phys. Chem. Liq.* 1997;36:1-58.
- [21] Ortega J, Ocón, J, Peña JA, de Alfonso C, Paz-Andrade MI, Fernández J. Vapor-liquid equilibrium of the binary mixtures  $C_nH_{2n+1}OH$  ( $n=2,3,4$ ) + propyl ethanoate and + ethyl propanoate. *Can. J. Chem. Eng.* 1987;65:982-990.
- [22] Ortega J, Espiau F, Wisniak J. New parametric model to correlate the Gibbs excess function and other thermodynamic properties of multicomponent systems. Application to binary systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010;49:406-421.
- [23] Fernández L, Ortega J, Pérez E, Toledo F, Canosa J. Multiproperty correlation of experimental data of the binaries propyl ethanoate + alkanes (pentane to decane). New experimental information for vapor liquid equilibrium and mixing properties. *J. Chem. Eng. Data.* 2013;58:686-706.



- [24] Fernández L, Pérez E, Ortega J, Canosa J, Wisniak J. Multiproperty modeling for a set of binary systems. Evaluation of a model to correlate simultaneously several mixing properties of methyl ethanoate + alkanes and new experimental data. *Fluid Phase Equilib.* 2013;341:105-123.
- [25] Tsonopoulos C. An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients. *AIChE J.* 1974;20:263-272
- [26] Spencer C, Danner R. Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density. *J. Chem. Eng. Data.* 1972;17:236-241
- [27] Malesinski W. Azeotropy and other theoretical problems of vapour-liquid equilibrium. Warsaw: Interscience Publisher, 1965.
- [28] Gmehling J, Li J, Schiller M. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993;32:178-183.
- [29] Klamt A, Eckert F. COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilib.* 2000;172:43-72.
- [30] Deb, K. Multi-Objective Optimization Using Evolutionary Algorithms. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [31] Srinivas N, Deb K. Multiobjective Optimization Using Nondominated Sorting in Genetic Algorithms. *Evol. Comp.* 1994;2:221-248.
- [32] Kurihara K, Minoura T, Takeda K, Kojima K. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Water, Methanol + Water, and Ethanol + Water. *J. Chem. Eng. Data.* 1995;40:679-684.
- [33] Belda R, Herraez J.V, Diez O. Rheological study and thermodynamic analysis of the binary system (water/ethanol): Influence of concentration. *Phys. Chem. Liq.* 2004;42:467-479.
- [34] García A, Gómez D, La Rubia M.D, Navaza J, Pacheco R. Density, speed of sound, and isentropic compressibility of triethanolamine (or N-Mehtyldiethanolamine) + Water + Ethanol solutions. *J. Chem. Eng. Data.* 2009;54:3114-3117.
- [35] Makhatadze GI, Privalov PL. Heat Capacity of Alcohols in Aqueous solutions in the temperature range from 5 to 125°C. *J. Sol. Chem.* 1989;18:927-936.
- [36] Nagamachi MY, Francesconi AZ. Measurement and correlating of excess molar enthalpy  $H_m^E$  for (1,2-propanediol, or 1,3-propanediol, or 1,4-butanediol + water) at

- the temperatures (298.15, 323.15, and 343.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* 2006;38:461-466.
- [37] Larkin JA. Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures. I. Excess enthalpy of water+ethanol at 298.15 to 383.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1975;7:137-148.
- [38] Verhoeve L, de Schepper H. The vapour-liquid equilibria of the binary, ternary and quaternary systems formed by acetone, methanol, propan-2-ol, and water. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1973;23:607-619.
- [39] Zarei HA, Shahvarpour S. Volumetric properties of binary and ternary liquid mixtures of 1-propanol(1) + 2-propanol(2) + water(3) at different temperatures and ambient pressure (81.5kPa). *J. Chem. Eng. Data* 2008;53:1660-1668.
- [40] Pang FM, Seng CE, Teng TT, Ibrahim MH. Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 298.15K to 333.15 K. *J. Mol. Liq.* 2007;136:71-78.
- [41] Gonzáles B, Calvar N, González E, Domínguez A. Density and viscosity experimental data of the ternary mixtures 1-propanol or 2-propanol + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. Correlation and prediction of physical properties of the ternary system. *J. Chem. Eng. Data* 2008;53:881-887.
- [42] Grigiante M, Stringari P, Scalabrin G, Ihmels EC, Fischer K, Gmehling J. (Vapour+liquid+liquid) equilibria and excess molar enthalpies of binary and ternary mixtures of isopropanol, water and propylene. *J. Chem. Thermodyn.* 2008;40:537-548.
- [43] Denda M, Touhara H, Nakanishi K. Excess molar enthalpies for (water + a fluoroalkanol). *J. Chem. Thermodyn.* 1987;19:539-542.
- [44] Sieg L. Vapor-liquid equilibria in binary systems of hydrocarbons of various types. *Chem. Ing. Tech.* 1950;22:322-326.
- [45] González E, Calvar N, Gómez E, Domínguez A. Separation of benzene from alkanes using 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate ionic liquid at several temperatures and atmospheric pressure: Effect of the size of the aliphatic hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.* 2010;42:104-109.
- [46] Morávková L, Linek J. Excess molar volumes of (octane + benzene, or toluene, or 1,3-xylene, or 1,3,5-trimethylbenzene) at temperatures between (298.15 and



- 328.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* 2008;40:671-676.
- [47]Diaz M, Tardajos G, Menduiña C, Arenosa RL. Isothermal compressibility of benzene + n-hexane, + n-heptane, + n-octane, and + n-decane at 298.15, 308.15, 318.15, and 333.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1979;11:67-71.
- [48]Diaz M, Menduiña C. Excess enthalpies at 298.15 K of binary mixtures of benzene with alkanes. *J. Chem. Thermodyn.* 1974;6:387-393.
- [49]Diaz M, Menduiña C. Excess enthalpies at 323.15 K of binary mixtures of benzene with alkanes. *J. Chem. Thermodyn.* 1974;6:1097-1102.
- [50]Fuchis R, Peacock LA, Stephenson WK. Enthalpies of interaction of polar and nonpolar molecules with aromatic solvents. *Can. J. Chem.* 1982;60:1953-1958.
- [51]Rao KW, Raviprasad A, Chiranjivi C. Isobaric vapor-liquid equilibrium of binary mixtures of 1-Propanol + Chlorobenzene and 1-butanol + chlorobenzene. *J. Chem. Eng. Data* 1977;22:44-47.
- [52]Letcher TM, Nevines JA, Vijayan RP, Radlof, SE. Excess enthalpies of (a chlorinated benzene + an alkanol) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1993;25:379-383.
- [53]Nagata I, Tamura K. Excess molar enthalpies of (propan-1-ol or propan-2-ol + acetonitrile), (propan-1-ol or propan-2-ol+chlorobenzene), and (propan-1-ol or propan-2-ol + acetonitrile + chlorobenzene) at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1988;20:87-93.
- [54]Dharmaraju G, Narayanaswamy G, Raman, GK. Excess volumes of an n-alkanol + nitrobenzene and +chlorobenzene at 303.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1980;12:563-566.
- [55]Radovic IR, Kijevcanin ML, Djordjevic EM, Djordjevic BD, Serbanovic SP. Influence of chain length and degree of branching of alcohol + chlorobenzene mixtures on determination and modelling of  $V^E$  by CEOS and CEOS/ $G^E$  mixing rules. *Fluid Phase Equilib.* 2008;263:205-213.
- [56]Letcher TM, Nevines JA. Excess volumes of (a chlorinated benzene + an alkanol) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1994;26:697-702.
- [57]Lladosa E, Monton JB, Burguet MC, Muñoz R. Phase equilibrium for the esterification reaction of acetic acid + butano-1-ol at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 2008;53:108-115.

- [58] Morongiu B, Ferino I, Monaci R, Solinas V, Torrazza S. Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures. Alkanols + water systems. *J. Mol. Liq.* 1984;28:229-247.
- [59] Hongo M, Tsuji T, Fukuchi K, Aria Y. Vapor-liquid equilibria of Methanol + Hexane, Methanol + Heptane, Ethanol + Hexane, Ethanol + Heptane, and Ethanol + Octane at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 1994;39:688-691.
- [60] Higashiuchi, H, Sakuragi, Y, Nagatani, M, Arai, Y. Liquid-liquid equilibria for quaternary systems containing methanol, alkane, and aromatic compounds. *J. Chem. Eng. Data.* 1992;37:227-281.
- [61] Tusel-Langer E, Garcia JM, Villamañan MA, Lichtenthaler RN. Excess enthalpies of mixtures containing n-heptane, methanol and methyl tert-butyl ether. *J. Sol. Chem.* 1991;20:153-163.
- [62] Phutela RC, Kooner ZS, Fenby DV. Vapor pressure study of deuterium exchange reactions in water-ethanol systems: Equilibrium constant determination. *Aust. J. Chem.* 1979;32:2353-2359
- [63] Kooner ZS, Phutela RC, Fenby DV. Determination of the equilibrium constants of water-methanol deuterium exchange reactions from vapor pressure measurements. *Aust. J. Chem.* 1980;33:9-13.
- [64] Diaz M, Rodriguez D. Equilibrio líquido vapor I. Los sistemas benceno + ciclohexano a 70°C y metanol + hexano a 50°C. *Anal. Quím. Esp.* 1970;66:721-735.
- [65] Ocón J, Rebolleda F. Equilibrio líquido-vapor VI. Estudio del sistema binario metanol-agua. *Anal quím.* 1958;54:525-530.
- [66] Ocón J, Toboada C. Calores de mezcla III. Sistema metanol-agua a la temperatura de ebullición; deducida esta del equilibrio vapor-líquido. *Anal. Fis. Quím. Esp.* 1959;55:255-262.
- [67] Novella EC, Tarrasó JM. Destilación modificada de mezclas líquidas binarias. I. Técnica experimental para la determinación del equilibrio vapor-líquido. *Anal. Fis. Quím. Esp.* 1958;48:397-408.
- [68] Svoboda V, Hynek V, Pick J. Liquid-vapor equilibrium. XXXVIII. Simultaneous determination. *Collec. Czech. Chem. Commun.* 1968;33:2584-2597.
- [69] Broul M, Hlavaty K, Linek J. Liquid-vapour equilibrium in systems of electrolytic components. V. The system  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}$  at 60°C. *Collec. Czech. Chem.*



- Commun.* 1969;34:3428-3435.
- [70] Kohoutová J, Suska J, Novak J.P, Pick J. Liquid-vapour equilibrium. XLV. System methanol 2-propanol water. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1970;35:3210-3222.
- [71] Mertl I. Liquid-vapour equilibrium. IL. Phase equilibria in the ternary system ethyl acetate-ethanol-water. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1972;37:366-374.
- [72] Landwehr JC, Yerazunis S, Steinhäuser HH. Vapor-liquid equilibria of toluene-ethyl alcohol and benzene-ethyl alcohol. *Chem. Eng. Data Series.* 1958;3:231-234.
- [73] Johnson AI, Furter WF. Salt effect in vapor-liquid equilibrium. Part I. *Can. J. Techn.* 1957;34:413-424
- [74] Ellis SRM, Thwaites JM. A small-capacity equilibrium still. *Chem. Process Eng.* 1955;358-360.
- [75] Gironi F, Lamberti L. Vapour-liquid equilibrium data for the water 2-propanol system in the presence of dissolved salts. *Fluid Phase Equilib.* 1995;105:273-286.
- [76] Wu HS, Hagewiesche D, Sandler SI. Vapor-liquid equilibria of 2-propanol+water+N,N-dimethyl formamide. *Fluid Phase Equilib.* 1988;43:77-89.
- [77] Rajendran M, Renganarayanan D, Srinivasan S. Salt effect in phase equilibria and heat of mixing: effect of dissolved inorganic salts on the liquid-liquid equilibria of ethyl acetate+2-propanol+water system and the vapor-liquid equilibria and heat of mixing of its constituent binaries. *Fluid Phase Equilib.* 1991;70:65-106.
- [78] Kojima K, Ochi K, Nakazawa Y. Relationship between liquid activity coefficient and composition for ternary systems. *Int. Chem. Eng.* 1969;9:342-347.
- [79] Murti, PS, Van Winkle M. Vapor-liquid equilibria for binary systems of methanol, ethyl alcohol, 1-propanol, and 2-propanol with ethyl acetate and 1-propanol-water. *Ind. Eng. Chem.* 1958;3:72-81.
- [80] Beebe AH, Coulter KE, Lindsay R.A, Baker EM. Equilibria in ethanol-water system at pressures less than atmospheric. *Ind. Eng. Chem.* 1942;34:1501-1504.
- [81] Brunjes SA, Bogart MJP. Vapor-liquid equilibria for commercially important systems of organic solvents. *Ind. Eng. Chem.* 1943;35:255-260.
- [82] Jones CA, Schoenborn EM, Colburn AP. Equilibrium still for miscible liquids. Data on ethylene dichloride-toluene and ethanol-water. *Ind. Eng. Chem.* 1943;35:666-672.
- [83] Othmer DF, Benenati RF. Composition of vapors from boiling binary solutions.

- Ind. Eng. Chem.* 1945;37:299-303.
- [84] Treybal RE, Weber LD, Daley JF. The system acetone-water-1,2,2-trichloroethane ternary liquid and binary vapor equilibria. *Ind. Eng. Chem.* 1946;38:817-821.
- [85] Rieder RM, Thompson AR. Vapor-liquid equilibria measured by a Gillespie Still. Ethyl alcohol-water system. *Ind. Eng. Chem.* 1949;41:2905-2908.
- [86] Wilson A, Simons EL. Vapor-liquid equilibria 2-propanol-water system. *Ind. Eng. Chem.* 1952;44:2214-2219.
- [87] Hill, WD, Van Winkle M. Vapor-liquid equilibria in methanol binary system. Methanol-propanol, methanol-butanol, and methanol-pentanol. *Ind. Eng. Chem.* 1952;44:205-210.
- [88] Hill WD, Van Winkle M. Vapor-liquid equilibria in methanol binary system. Methanol-methyl ethyl ketone, methanol-methyl propyl ketone, methanol-methyl isobutyl ketone. *Ind. Eng. Chem.* 1952;44:208-210.
- [89] Vriens GN, Medcalf EC. Correlation of ternary liquid-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem.* 1953;45:1098-1104.
- [90] Hellwig LR, Van Winkle M. Vapor-liquid equilibria for ethyl alcohol binary systems. *Ind. Eng. Chem.* 1953;45:624-629.
- [91] Green SJ, Vener RE. Vapor-liquid equilibria of formaldehyde-methanol-water. *Ind. Eng. Chem.* 1955;47:103-109.
- [92] Bloom CH, Clump CW, Koeckert AH. Simultaneous measurement of vapor-liquid equilibria and latent heats of vaporization. *Ind. Eng. Chem.* 1961;53:829-832.
- [93] Ramalho RS, Tiller FM, James WJ, Bunch DW. A rapid method for obtaining vapor-liquid equilibrium data. *Ind. Eng. Chem.* 1961;53:895-899.
- [94] Lee MI, Chen SL, Kang CH, Lin HM. Simultaneous chemical and phase equilibria for mixtures of acetic acid, amyl alcohol, amyl acetate, and water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000;39:4383-4391.
- [95] Choudhury MK. Excess free energy of binary mixtures of n-butylamine with ethyl alcohol & n-propyl alcohol. *Indian. J. Chem.* 1976;14:553-556.
- [96] Kharin SE, Pereygin VM, Smirnov VS. Liquid-vapor phase equilibrium in an ethanol-water-methanol system. *Izv. Vys. Ucheb. Zav., Khim. Khim. Tekhnol.* 1969;12:1695-1697.
- [97] Udovenko VV, Mazanko TF, Plyngeu VY. Liquid-vapor equilibrium in isopropyl



- alcohol-water and isopropyl alcohol-benzene systems. *Izv. Vys. Ucheb. Zav., Khim. Khim. Tekhnol.* 1973;16:686-688.
- [98] Protsyuk TB, Metyshev BD, Devyatko VI, Stabnikov VN. Liquid-vapor equilibrium of an ethanol-water system under atmospheric pressure. *Izv. Vys. Ucheb. Zav., Khim. Khim. Tekhnol.* 1969;13:129-132.
- [99] Van Zandijcke F, Verhoeve L. The vapour-liquid equilibrium of ternary systems with limited miscibility at atmospheric pressure. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1974;24:709-729.
- [100] Bennett GW. A laboratory experiment on the boiling-point curves of non-azeotropic binary mixtures. *J. Chem. Edu.* 1929;6:1544-1549.
- [101] Nagata I. Vapor-Liquid equilibrium data. *J. Chem. Eng. Data.* 1965;10:106-111.
- [102] Gurukul SMKA, Raju BN. Isobaric vapor-liquid equilibria of the 1-propanol-n-heptane system. *J. Chem. Eng. Data.* 1966;11:501-502.
- [103] Hanson DO, Van Winkle M. Alternation of the relative volatility of n-Hexane-1-Hexene by Oxygenated and Chlorinated Solvents. *J. Chem. Eng. Data* 1967;12:319-325.
- [104] Nakanishu K, Nakasato K, Toba R, Shirai H. Vapor-liquid equilibria of binary systems containing alcohols. Methanol-Ethyl acetate and methanol isopropyl ether. *J. Chem. Eng. Data.* 1967;12:440-442.
- [105] Ridgway K, Butler PA. Some physical properties of the ternary system benzene-cyclohexane-n-hexane. *J. Chem. Eng. Data.* 1967;12:509-515.
- [106] Kato M, Konishi H, Hirata M. Apparatus for measurement of isobaric dew and bubble points and vapor-liquid equilibria. *J. Chem. Eng. Data.* 1970;15:501-505.
- [107] Maripuri VO, Ratcliff GA. Measurement of isothermal vapor-liquid equilibria for acetone-n-Heptane mixtures using modified Gillespie Still. *J. Chem. Eng. Data.* 1972;17:366-369.
- [108] Paul RN. Study of liquid-vapor equilibrium in improved equilibrium still. *J. Chem. Eng. Data.* 1976;21:165-169.
- [109] McGlashan ML, Williamson AG. Isothermal liquid-vapor equilibria for system methanol-water. *J. Chem. Eng. Data* 1976;21:196-199.
- [110] Yuan KS, Ho JC, Keshpande, AK, Lu BCY. Vapor-liquid equilibria. *J. Chem. Eng. Data.* 1963;8:549-559.

- [111] Kurihara K, Nakamichi M, Kojima K. Isobaric vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + water and the three constituent binary systems. *J. Chem. Eng. Data*. 1993 38 446-449.
- [112] Yamamoto H, Terano T, Nishi Y, Tokunaga J. Vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + calcium chloride, +ammonium iodide, and +sodium iodide at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. 1995;40:472-477.
- [113] Gabaldón C, Marzal P, Montón JB, Rodrigo MA. Isobaric vapor-liquid equilibria of the water+1-propanol system at 30, 60 and 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data*. 1996;41:1176-1180.
- [114] Iliuta MC, Thyron FC, Landauer OM. Effect of calcium chloride on the isobaric vapor-liquid equilibrium of 1-propanol+water. *J. Chem. Eng. Data*. 1996;41:402-408.
- [115] Marzal P, Montón JB, Rodrigo MA. Isobaric vapor-liquid equilibria of the water + 2-propanol system at 30, 60 and 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data*. 1996;41:608-611.
- [116] Vercher E, Rojo FJ, Martínez-Andreu A. Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol+water+calcium nitrate. *J. Chem. Eng. Data*. 1999;44:1216-1221.
- [117] Gu F, Hou Y. Salt effect on the isobaric vapor-liquid equilibrium for four binary systems. *J. Chem. Eng. Data*. 2000;45:467-470.
- [118] Lo TC, Bieber HH, Karr, AE. Vapor-liquid equilibrium of n-pentane-acetone. *J. Chem. Eng. Data*. 1962;7:327-331.
- [119] Nagata I. Isobaric vapor-liquid equilibria for the ternary system chloroform-methanol-ethyl acetate. *J. Chem. Eng. Data*. 1962;7:367-373.
- [120] Prabhu PS, Van Winkle M. Effect of polar components on the relative volatility of the binary system n-Hexane-Benzene. *J. Chem. Eng. Data*. 1963;8:210-214.
- [121] Mann RS, Shemilt LW, Waldichuck M. Vapor-liquid equilibria at atmospheric pressure II. 1-Butanol-Benzene System. *J. Chem. Eng. Data*. 1963;8:502-504.
- [122] Sada E, Morisue T. Isothermal vapor-liquid equilibrium data of isopropanol-water system. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1975;8:191-195.
- [123] Nakanishi K, Toba R, Shirai H. Vapor-liquid equilibria of binary systems containing alcohols: ethanol with nitromethane and diethylamine. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1969;2:4-7.
- [124] Uchida S, Kato H. Studies on distillation. The properties of methanol-water. *J.*



- Soc. Chem. Ind. Jpn.* 1934;37:527-530.
- [125] Komatsu H, Suzuki I, Ishikawa T. Vapor-liquid equilibrium of binary water-dioxane system at 760, 100 and 50 mmHg. *Kogyo Kagaku Zasshi*. 1969;72:811-815.
- [126] Nagata I. Vapor-liquid equilibrium data for the binary systems cyclohexane-2-propanol and 2-propanol-methylcyclohexane. *Mem. Fac. Tech. Kan. Uni.* 1963;3:1-5.
- [127] Hall DJ, Mash CJ, Pemberton RC. Vapor-liquid equilibria for the systems water+methanol, water+ethanol, methanol+ethanol and water+methanol+ethanol at 298.15 K determined by a rapid transpiration method. *NPL Report Chem.* 1979;95:1-32.
- [128] Dornste RW. Partial pressures of binary solutions. *J. Phys. Chem.* 1929;33:1309-1331.
- [129] Choffé B, Asselineau L. Liquid-vapor equilibrium between acetone, isopropanol, and water at the pressure of 760 mmHg. *Rev. Inst. Petrol. Ann. Comb. Liq.* 1956;11:948-960.
- [130] Ratcliff GA, Chao KC. Prediction of thermodynamic properties of polar mixtures by a group solution model. *Can. J. Chem. Eng.* 1969;47:148-153.
- [131] Smirnova, NA. Liquid-vapor equilibrium in the system propyl alcohol-water and propyl alcohol-propyl acetate. *Vest. Lenin. Uni.* 1959;14:80-93.
- [132] Nikolskaya, AV. The vapor pressure of ternary stratified systems. Aqueous alcohol solutions of potassium carbonate and magnesium sulfate. *Z. Fiz. Khim.* 1946;20:421-431.
- [133] Udovenko VV, Fatkulina LG. Vapor pressure of three-component systems. II. The system ethyl alcohol-1,2-dichloroethane-water. *Z. Fiz. Khim.* 1952;26:1438-1447.
- [134] Schreiber E, Schuettau E, Rant D, Schuberth J. Extent to which a metal chloride can influence the behavior of isothermal phase equilibrium in n-propanol. *Z. Phys. Chem.* 1971;247:23-40.
- [135] Bredig G, Bayer R. The vapor pressure of the system methanol-water. *Z. Phys. Chem.* 1927;130:1-14.
- [136] Vrevskii M. Ober Zusammensetzung und Spannung des Dampfes binärer

- Flüssigkeitsgemische. *Z. Phys. Chem.* 1912;81:1-27.
- [137] Dobroserdov LL. Liquid-vapor phase equilibrium in the system isopropyl alcohol-water-calcium chloride. *Z. Prikl. Khim.* 1959;32:2583-2584.
- [138] Morachhevskii AG, Zharov VT. Liquid-vapor equilibrium in the ethyl alcohol-benzene system and the verification of the thermodynamic data. *Z. Prikl. Khim.* 1963;36:2397-2402.
- [139] Lesteva TM, Ogorodnikov SK, Kazakova SV. Liquid-vapor equilibrium in the trimethylcarbinol-methanol-water system at a pressure of 760 mmHg. *V. Z. Prikl. Khim.* 1970;43:1574-1580.
- [140] Sazonov VP. Liquid-liquid-vapor equilibrium in a nitromethane-isopropyl alcohol-water system. *Z. Prikl. Khim.* 1986;59:1451-1456.
- [141] Pérez E, Ortega J, Fernández L, Wisniak J, Canosa J. Contributions to the modeling and behavior of solutions containing ethanoates and hydrocarbons. New experimental data for binaries of butyl ester with alkanes (C5-C10). *Fluid Phase Equilib.* 2016;412:79-93.
- [142] Fernández L, Pérez E, Ortega J, Canosa J, Wisniak J. Measurement of the excess properties and vapor-liquid equilibria at 101.32 kPa for mixtures of ethyl ethanoate + alkanes (from C<sub>5</sub> to C<sub>10</sub>). *J. Chem. Eng. Data.* 2010;55:5519-5533.
- [143] Ríos R, Ortega J, Fernández L, Nuez I, Wisniak J. Improvements in the experimentation and the representation of thermodynamic properties (iso-*p* VLE and *y*<sup>E</sup>) of alkyl propanoates + alkanes binaries. *J. Chem. Eng. Data.* 2014;59:125-142.
- [144] Belabbaci A, Villamañan RM, Negadi L, Martín CM, Kaci AA, Villamañan MA. Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing 1-butanol and hydrocarbons at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2012;57:114-119.
- [145] Ortega J, Sabater G, Nuez I, Quintana JJ. Isobaric vapor-liquid equilibrium data and excess properties of binary systems comprised of alkyl methanoates + hexane. *J. Chem. Eng. Data.* 2007;52:215-225.
- [146] Sabater G, Ortega J. Excess properties and isobaric vapor-liquid equilibria for four binary systems of alkyl(methyl to butyl) methanoates with decane. *Fluid Phase Equilib.* 2010;291:18-31.
- [147] Fernández L, Ortega J, Sabater G, Espiau F. Experimentation and



- thermodynamic representation of binaries containing compounds of low boiling points: Pentane and alkylmethanoates. *Fluid Phase Equilib.* 2014;363:167-179.
- [148] Ortega J, Espiau F, Sabater G, Postigo MA. Correlation and prediction of excess quantities and vapor-liquid equilibria of alkyl esters + tert-butyl alcohol: Experimental data for propyl esters+tert-butyl alcohol. *J. Chem. Eng. Data.* 2006;51:730-742.
- [149] Ortega J, Espiau, F, Tojo, J, Canosa, J, Rodriguez, A. Isobaric Vapor-Liquid equilibria and excess Properties for the Binary systems of Methyl Ester + Heptane. *J. Chem. Eng. Data.* 2003;48:1183-1190.
- [150] Espiau F, Ortega J, Penco E, Wisniak J. Advances in the correlation of thermodynamic properties of binary systems applied to methanol mixtures with butyl esters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010;49:9548-9558.
- [151] Lladosa E, Montón JB, Burguet MC, Baviera R. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of diisopropyl ether, 2-propyl alcohol, and n-butyl propionate at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2009;54:2991-2995.
- [152] Lladosa E, Montón JB, Burguet MC, Martínez NF. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanol and 2-propanol with 2-butanone and butyl propionate at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2010;55:798-803.
- [153] Rios R, Ortega J, Fernández L. Measurements and correlations of the isobaric vapor-liquid equilibria of binary mixtures and excess properties for mixtures containing an alkyl (methyl,ethyl) butanoate with an alkane (heptane, nonane) at 101.32 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2012;57:3210-3224.
- [154] Ortega J, Fernandez L, Sabater G. Solutions of alkyl methanoates and alkanes: Simultaneous modeling of phase equilibria and mixing properties. Estimation of behavior by UNIFAC with recalculation of parameters. *Fluid Phase Equilib.* 2015;402:38-49.
- [155] Chopade SP, Dhale AD, Clark AM, Kieslin CW, Myrant LK, Jackson JE, Miller DJ. Vapor-liquid-liquid equilibrium (VLLE) and vapor pressure data for the systems 2-methyl-1,3-dioxolane (2MD) + water and 2,4-dimethyl-1,3-dioxolane (24DMD) + water. *J. Chem. Eng. Data.* 2003;48:44-47.
- [156] Kato M, Konishi H, Hirate M. New apparatus for isobaric dew and bubble point method. *J. Chem. Eng. Data.* 1970;15:435-439.

- [157] Iwakabe K, Kosuge H. Isobaric vapor-liquid-liquid equilibria with newly developed still. *Fluid Phase Equilib.* 2001;192:171-186.
- [158] Oh JH, Park SJ. Vapor-liquid equilibria for the ternary system of methyl tert-butyl ether+methanol+methylcyclohexane and methyl tert-butyl ether+methanol+n-heptane and constituent binary systems at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2005;50:1564-1569.
- [159] Segovia JJ, Martín MC, Chamorro CR, Villamanan MA. Excess thermodynamic properties of binary and ternary mixtures containing methyl 1,1-dimethylether ether (MTBE), n-heptane, and methanol at T=313.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1999;31:1231-1246.
- [160] Goral M, Oracz P, Warycha S. Vapour-liquid equilibria XIV. The ternary system cyclohexane-methanol-hexane at 293.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 2000;169:85-99.
- [161] Gu F, Wang L, Wu Z. Vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium for octane + maleic anhydride system. *J. Chem. Eng. Data.* 2002;47:643-647.
- [162] Escobedo GN, Sandler SI. Vapor-liquid equilibrium of two aqueous systems that exhibit liquid-liquid phase separation. *J. Chem. Eng. Data.* 1999;44:319-322.
- [163] Bernatova S, Aim K, Wichterle I. Isothermal vapour-liquid equilibrium with chemical reaction in the quaternary water+methanol+acetic acid + methyl acetate system, and in five binary subsystems. *Fluid Phase Equilib.* 2006;247:96-101.
- [164] Reichl A, Daiminger U, Schmidt A, Davies M, Hoffman U, Brinkmeier C, Reder C, Marquardt W. A non-recycle flow still for the experimental determination of vapor-liquid equilibria in reactive systems. *Fluid Phase Equilib.* 1998;153:113-134.
- [165] Tripathi RP, Asselineau L. Isobaric vapor-liquid equilibria in ternary system benzene-n-heptane-acetonitrile from binary t-x measurements. *J. Chem. Eng. Data.* 1975;20:33-40.
- [166] Palmer DA, Smith BD. Thermodynamic excess property measurements for acetonitrile-benzene-n-heptane system at 45°C. *J. Chem. Eng. Data* 1972;17:71-76.
- [167] Lecka M, Wichterle I. Vapour-liquid equilibrium in the 2-butanone–water system at 101.325 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 1984;18:245-252.
- [168] Moon HM, Ochi K, Kojima K. Vapor-liquid equilibria for the ethyl methyl ketone + water system with limited miscibility. *J. Chem. Eng. Data* 1995, 40, 468-



- 471.
- [169] Alvarez VH, Mattedi S, Iglesias M, Gonzalez-Olmos R, Resa JM. Phase equilibria of binary mixtures containing methyl acetate, water, methanol or ethanol at 101.32 kPa. *Phys. Chem. Liq.* 2011; 49, 52-71.
- [170] Cho TH, Ochi K, Kojima K. Measurement of vapor-liquid equilibrium for systems with limited miscibility. *Fluid Phase Equilib.* 1983;11:137-152.
- [171] Ochi K, Saito T, Kojima K. Measurement and correlation of mutual solubilities in 2-butanol + water. *J. Chem. Eng. Data.* 1996;41:361-364.
- [172] Stephenson RM. Mutual solubilities: Water-Ketones, Water-Ethers, and Water-Gasoline-Alcohols. *J. Chem. Eng. Data.* 1992;37:80-95.
- [173] Ochi K, Tada M, Kojima K. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria up to critical solution temperature. *Fluid Phase Equilib.* 1990;56:341-359.
- [174] Bernabe D, Romero-Martínez A, Trejo A. Liquid-liquid coexistence curves for binary systems. *Fluid Phase Equilib.* 1988;40:279-288.
- [175] Grande M, Marschoff CM. Liquid-liquid equilibria for water + benzonitrile + ethyl acetate or + butyl acetate. *J. Chem. Eng. Data.* 2005;50:1324-1327.
- [176] Horstmann S, Popken T, Gmehling J. Phase equilibria and excess properties for binary systems in reactive distillation processes. Part I. Methyl acetate synthesis. *Fluid Phase Equilib.* 2001;180:221-234.
- [177] Tomaszewicz I, Randzio SL, Gierycz P. Excess enthalpy in the methanol-water system at 278.15, 298.15 and 323.15 K under pressures of 0.1, 20 and 39 MPa. II. Experimental results and their analytical presentation. *Thermochim. Acta* 1986;103:281-289.
- [178] Battler JR, Rowley RL. Excess enthalpies between 298 and 323 K for constituent binaries of ternary mixtures exhibiting partial miscibility. *J. Chem. Thermodyn.* 1985;17:719-732.
- [179] Coquelet C, Valtz A, Richon D. Volumetric properties of water + monoethanolamine + methanol mixtures at atmospheric pressure from 283.15 to 353.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2005;50:412-418.
- [180] Safarov J, Heydarov S, shahverdiyev A, Hassel E. Excess molar volumes  $V_m^E$ , isothermal compressibilities  $k$ , and thermal expansivities  $\alpha$  of  $\{(1-x)\text{H}_2\text{O}+$

- $x\text{CH}_3\text{OH}$  at  $T = \{298.15 \text{ to } 523.15\} \text{ K}$  and pressure up to 60 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 2004;36:541-547.
- [181] Aliev MM, Magee JW, Abdulagato IM.  $PVT_x$  and isochoric heat capacity measurement for aqueous methane Solutions. *Int. J. Thermophys.* 2003;24:1551-1579.
- [182] Kubota H, Tanaka Y, Makita T. Volumetric behavior of pure alcohols and their water mixtures under high pressure. *Int. J. Thermophys.* 1987;8:47-70.
- [183] Makhatadze GI, Privalov PL. Heat capacity of alcohols in aqueous solutions in the temperature range from 5 to 120°C. *J. Sol. Chem.* 1989;18:927-936.
- [184] Zarel, HA, Shahvapour, S. Volumetric properties of binary and ternary liquid mixtures of 1-propanol(1)+2-propanol(2)+water(3) at different temperatures and ambient pressure (81.5kPa). *J. Chem. Eng. Data.* 2008; 53:1660-1668.
- [185] Goodwin SR, Newsham DMT. A flow calorimeter for the determination of enthalpies of mixing of liquids: enthalpies of mixing of water + n-propanol and water+n-butanol at 30°C. *J. Chem. Thermodyn.* 1971;3:325-334.
- [186] Leydet P. Calorimetric determination of partial and integral enthalpies of mixing by continuous injection. Application to the water/n-propanol system at 298° and 303°K. *Thermochim. Acta.* 1981;47:141-148.
- [187] Kolská Z, Dvorakova D, Mika J, Boublik T. Volumetric behavior of the binary system benzene-cyclohexane and benzene-2,2,4-trimethyl-pentane at temperatures 293.15-323.15. *Fluid Phase Equilib.* 2011;303:157-161.
- [188] Beg SA, Tukur NM, Al-Harbi DK, Hamad E. Densities and excess volumes of the benzene-cyclohexane system between 298.15 and 473.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 1994;94:289-300.
- [189] Casas H, Segade L, Garcia-Garabal S, Piñero MM, Franjo C, Jiménez E, Paz Andrade MI. *Fluid Phase Equilib.* 2001;182:279-288.
- [190] Gayol A, Iglesias M, Goenaga JM, Concha RG, Resa JM. Temperature influence on solution properties of ethanol+n-alkane mixtures. *J. Mol. Liq.* 2007;135:105-114.
- [191] Orge B, Rodriguez A, Canosa JM, Marino G, Iglesias M, Tojo J. Variation of densities, refractive indices, and speed of sound with temperature of methanol or ethanol with hexane, heptane, and octane. *J. Chem. Eng. Data.* 1999;44:1041-1047.



- [192] Sauermann P, Holzapfel K, Oprzynski J, Kohler F, Poot W, de Loos TW. The  $p\rho T$  properties of ethanol+hexane. *Fluid Phase Equilib.* 1995;112:249-272.
- [193] Stokes RH, Burfitt C. Enthalpies of dilution and transfer of ethanol in non-polar solvents. *J. Chem. Thermodyn.* 1973;5:623-631.
- [194] O'Shea SJ, Stokes RH. Activity coefficients and excess partial molar enthalpies for (ethanol + hexane) from 283 to 318 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1986;18:691-696.
- [195] Kwarterski M, Rezanova EN, Lichtenthaler RN. Excess molar volumes and excess molar enthalpies of binary and ternary mixtures of (ethanol or 1-butanol), triethylamine and n-hexane. *Fluid Phase Equilib.* 2005;237:170-185.
- [196] Canosa JM, Rodriguez A, Iglesias M, Orge B, Tojo J. Densities, refractive indices, and derived excess properties of  $\{x_1\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + x_2\text{CH}_3\text{OH} + (1-x_1-x_2)\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3\}$  at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1997;29:907-920.
- [197] Hu J, Tamura K, Murakami S. Excess thermodynamic properties of binary mixtures of ethyl acetate with benzene, ethanol, and 2,2,2-trifluoroethanol-1-ol at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 1997;134:239-253.
- [198] Nagata I, Yamada T, Nakagawa S. Excess Gibbs free energies and heats of mixing for binary systems ethyl acetate with methanol, ethanol, 1-propanol and 2-propanol. *J. Chem. Eng. Data.* 1975;20:271-275.
- [199] Ortega J. Excess enthalpy. *Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A* 1995;23:154-183.
- [200] Serbanovic SP, Kijevcanin ML, Radovic IR, Djordjevic BD. Effect of temperature on the excess volumes of some alcohol + aromatic mixtures and modeling by cubic EOS mixing rules. *Fluid Phase Equilib.* 2006;239:69-82.
- [201] Gonzales-Olmos R, Iglesias M, Mattedi S. Influence of temperature on thermodynamics of ethanol + hydrocarbon gasoline additives. *Phys. Chem. Liq.* 2010;48:337-384.
- [202] Grguric IR, Serbanovic SP, Kijevcanin ML, Tasic A.Z, Djordjevic BD. Volumetric properties of the ternary system ethanol+2-butanone + benzene by the van der Waals and Twu-Coon-Bluck-Tilton mixing rules: experimental data, correlation and prediction. *Thermochim. Acta.* 2004;412:25-31.
- [203] Missopolinou D, Tsivintzelis I, Panayiotou C. Excess enthalpies of binary

- 1  
2  
3  
4 mixtures of 2-ethoxyethanol with four hydrocarbons at 298.15, 308.15, and  
5 318.15K. An experimental and theoretical study. *Fluid Phase Equilib.* 2006;245:89-  
6 101.  
7  
8  
9  
10 [204] Stokes RHM, Burfitt C. Enthalpies of dilution and transfer of ethanol in non-  
11 polar solvents. *J. Chem. Thermodyn.* 1973 5 623-631.  
12  
13 [205] Lien PJ, Lin HM, Lee MJ. Excess molar enthalpies for binary mixtures of  
14 ethanol + benzene, + cyclohexane, + propyl acetate and 1-propanol + benzene, +  
15 cyclohexane, + heptane at 348.15K. *Fluid Phase Equilib.* 2004;215:187-193.  
16  
17 [206] Lundberg GW. Thermodynamics of solutions XI. Heats of mixing of  
18 hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data.* 1964;9:193-198.  
19  
20 [207] González B, González E.J, Domínguez I, Domínguez A. Excess properties of  
21 binary mixtures hexane, heptane, octane and nonane with benzene, toluene and  
22 ethylbenzene at  $T = 283.15$  and  $298.15$  K. *Phys. Chem. Liq.* 2010;48:514-533.  
23  
24 [208] Calvar N, Gómez E, González B, Domínguez A. Experimental densities,  
25 refractive indices, and speeds of sound of 12 binary mixtures containing alkanes  
26 and aromatic compounds at  $T = 313.15$  K. *J. Chem. Thermodyn.* 2009;41:939-944.  
27  
28 [209] Gonzalez B, Dominguez I, Gonzalez E, Dominguez A. Density, Speed of Sound,  
29 and Refractive Index of the Binary Systems Cyclohexane (1) or Methylcyclohexane  
30 (1) or Cyclo-octane (1) with Benzene (2), Toluene (2), and Ethylbenzene (2) at  
31 Two Temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* 2010;55:1003-1011  
32  
33 [210] Calvar N, Gonzalez B, Gomez E, Canosa J. Density, Speed of Sound, and  
34 Refractive Index for Binary Mixtures Containing Cycloalkanes and Aromatic  
35 Compounds at  $T = 313.15$  K. *J. Chem. Eng. Data.* 2009;54:1334-1339.  
36  
37 [211] Oswal SL, Maisuria MM, Gardas RL. Speeds of sound, isentropic  
38 compressibilities, and excess molar volumes of cycloalkanes, alkanes and aromatic  
39 hydrocarbons at 303.15 K. II. Results for cycloalkanes + aromatic hydrocarbons. *J.*  
40 *Mol. Liq.* 2004;109:155-166.  
41  
42 [212] Nagata I, Asano H, Fujiwara K. Excess enthalpies for systems of 2-propanol-  
43 benzene-methylcyclohexane. *Fluid Phase Equilib.* 1977;1:211-217.  
44  
45 [213] Tamura K, Murakami S, Fujishiro R. Excess enthalpies of cyclohexanone +  
46 aromatic hydrocarbon, methyl cyclohexane + aromatic hydrocarbon and methyl  
47 cyclohexane + cyclohexanone at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1981;13:47-52.  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



- [214] Wilhelm E, Inglese A, Grolier JPE. Excess enthalpies of binary mixtures containing either methylcyclopentane or methylcyclohexane. *Thermochim. Acta*, 1991;187:113-120.
- [215] Lundberg GW. Thermodynamics of Solutions XI. Heats of Mixing of Hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, 1964;9:193-198.
- [216] Prengle HW, Worley FL, Mauk CE. Thermodynamics of Solutions. New Equipment for Measuring Heats of Solution Data for Five Systems. *J. Chem. Eng. Data*. 1961;6:395-399.
- [217] Kolska Z, Dvorkova D, Mika J, Boublik T. Volumetric behavior of the binary systems benzene + cyclohexane and benzene + 2,2,4-trimethyl-pentane at temperatures 293.15-323.15K. *Fluid Phase Equilib.*, 2011;303:157-161.
- [218] Ali A, Nain AK, Chand D, Ahmad R. Volumetric, ultrasonic, viscometric and refractive index behavior of binary mixtures of 2,2,4-trimethylpentane with aromatic hydrocarbons: An experimental and theoretical study. *J. Mol. Liq.* 2006;128:32-41.
- [219] Kahl H, Wadewitz T, Winkelmann J. Surface Tension and Interfacial Tension of Binary Organic Liquid Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*. 2003;48:1500-1507.
- [220] Aminabhavi TM, Patil VB, Aralaguppi MI, Phayde HTS. Density, Viscosity, and Refractive Index of the Binary Mixtures of Cyclohexane with Hexane, Heptane, Octane, Nonane, and Decane at (298.15, 303.15, and 308.15) K. *J. Chem. Eng. Data*. 1996;41:521-525.
- [221] Letcher TM, Spiteri WL. The excess volumes of some mixtures of a cycloalkane and an n-alkane. *J. Chem. Thermodyn.* 1979;11:435-440.
- [222] Heintz A, Lichtenthaler RN. Calorimetric Investigations on Ordered Structures in Alkane Mixtures. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1977;81:921-925.
- [223] Schnaible HW, Van Ness HC, Smith JM. Heats of mixing of liquids. *AIChE J.*, 1957;3:147-152.
- [224] Stephenson WK, Fuchs R. Enthalpies of interaction of aromatic solutes with organic solvents. *Can. J. Chem.* 1985;663:2529-2534.
- [225] Aralaguppi MI, Kariduraganavar MY, Kulkarni SS, Kittur A, Aminabhavi TM. Excess properties of the binary mixtures of methylcyclohexane + alkanes (C<sub>6</sub> to C<sub>12</sub>) at T = 298.15 K to T = 308.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2006;38:75-83.

- [226] Iloukhani H, Rezaei-Sameti M, Basiri-Parsa J, Azizian S. Studies of dynamic viscosity and Gibbs energy of activation of binary mixtures of methylcyclohexane with n-alkanes (C5-C10) at various temperatures. *J. Mol. Liq.* 2006;126:117-123.
- [227] Awwad AM, Allos EI. Thermodynamic properties of binary mixtures of isooctane and n-alkane at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 1985;22:353-366.
- [228] Peng DY, Horikawa, Y, Wang Z, Benson GC, Lu BCY. Excess enthalpies of 2,2,4-trimethylpentane+ n-alkane binary mixtures at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2001;46:237-238.
- [229] Wang Z, Benson GC, Lu BCY. Excess enthalpies of the ternary mixtures: {tetrahydrofuran + (2,2,4-trimethylpentane or heptane) + methylcyclohexane} at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2002;43:2073-2082.
- [230] Baragi JG, Aralaguppi MI, Kariduraganavar MY, Kulkarni SS, Kittur A, Aminabhavi TM. Excess properties of the binary mixtures of methylcyclohexane + alkanes (C6 to C12) at T = 298.15 K to T = 308.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2006;38:75-83.
- [231] Oswal SL, Maisuria MM. Speeds of sound, isentropic compressibilities, and excess molar volumes of cycloalkane, alkanes and aromatic hydrocarbons at 303.15 K. I. Results for cycloalkane + cycloalkanes, and cycloalkane + alkanes. *J. Mol. Liq.* 2002;100:91-112.
- [232] Kijevcanin ML, Puric IM, Radovic IR, Djordjevic BD, Serbanovic SP., Densities and Excess Molar Volumes of the Binary 1-Propanol + Chloroform and 1-Propanol + Benzene and Ternary 1-Propanol + Chloroform + Benzene Mixtures at (288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* 2007;52:2067-2071.
- [233] Mejia A, Segura H, Cartes M. Vapor-liquid equilibrium, densities, and interfacial tensions for the system benzene + propan-1-ol. *Phys. Chem. Liq.* 2008;46:175-190.
- [234] Kim HD, Hwang IC, Park SJ. Isothermal vapor-liquid equilibrium at 323.15K and excess molar volumes and refractive indices at 298.15K for the ternary system propyl vinyl ether + 1-propanol + benzene and its binary sub-systems. *Fluid Phase Equilibria* 2008;274:73-79.
- [235] Singh KC, Kalra KC, Maken S, Gupta V. Excess heat mixing of 1-propanol or



2-propanol with benzene, toluene, *o*-,*m*-,*p*-xylenes at 298.15 K. *Thermochim. Acta* 1996;275:51-65.

- [236] Chao JP, Dai M. Studies on thermodynamic properties of binary systems containing alcohols. VII. Temperature dependence of excess enthalpies for n-propanol + benzene and n-butanol + benzene. *Thermochim. Acta* 1988;123:285-291.
- [237] Mrazek RV, Van Ness HC. Heats of mixing: Alcohol-aromatic binary systems at 25°, 35°, and 45° C. *AIChE J.* 1961;7:190-195.
- [238] Kurihara K, Iguchi T, Banaka T, Ochi K, Kojima K. Measurement and correlation of excess molar enthalpies for the partially miscible systems 2-butanone + water and methanol + hexane. *Fluid Phase Equilib.* 2001;180:59-69.

## Appendix A

**A.1. Summary of several tests from literature:** Table A1 shows a scheme with the requirements for the consistency tests used to compare the results of the proposed test in this work. They were selected from among those most commonly used by researchers to evaluate the thermodynamic consistency of experimental data. The inconsistency function to validate the data and the limit values used are shown.

TABLE A1
----------

## Appendix B

**B.1. Derivative of vapor pressure:** The vapor pressures of pure compounds  $p_i^o$ , is temperature-dependent, the derivative  $dp_i^o/dT$  is obtained from the Clausius-Clapeyron equation,

$$d \ln p_i^o / dT = \frac{\Delta h_i^{vap}}{RT^2} \quad (B1)$$

which calculates the enthalpy of vaporization of a binary solution from the weighted sum of those corresponding to the pure compounds at the equilibrium temperature,  $\Delta h_i^{vap}(T)$ ,

$$\Delta h_i^{vap}(T) = x_1 \Delta h_1^{vap}(T) + x_2 \Delta h_2^{vap}(T) \quad (B2)$$

However, there are only limited data in the literature of enthalpies of vaporization for

pure substances, in most cases at a value either determined by the normal boiling point, or at given temperatures of reference (e.g. 298 K). Hence, an approximation of  $\Delta h_i^{\text{vap}}(T)$  at other temperatures can be made by applying the Watson equation,

$$\Delta h_i^{\text{vap}}(T) = \Delta h_i^{\text{vap}}(T_0) \left[ \frac{1-T_r}{1-T_{r,0}} \right]^{0.38} \quad (\text{B3})$$

Eq. B1 arises when considering the ideality of the vapor phase and accepting Eqs. B2 and B3, among others. An alternative is to use the derivative of Antoine's equation,

$$d \ln p_i^s / dT = B / (T-C)^2 \quad (\text{B4})$$

Eqs. B1 and B4 are useful to calculate the *integral form* and *differential form* of the method, although there are differences in the final results, due to their different origins. Tests carried out in the same conditions, show that Eq. B1 has a lower capacity of representation, corresponding to around 40% of Eq. B4. In other words, the empirical nature of the latter produces better results. Wherever possible, this should be used with data obtained by the same researchers.

**B.2. Derivative of the function  $\Phi_i = f(T, p, y_i)$ :** Eq. 2 shows a factor  $\Phi_i$  for which the derivatives are required to solve Eq. 3,

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial T} = \left\{ \frac{\left[ T(B_{ii} - v_i^s)' - (B_{ii} - v_i^s) \right] (p - p_i^s) - T(B_{ii} - v_i^s)(p_i^s)' + \left[ T(\delta_{ij})' - \delta_{ij} \right] p y_{j \neq i}^2}{RT^2} \right\} \Phi_i$$

where:  $(X)' = (dX/dT)$  (B5)

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial p} = \frac{(B_{ii} - v_i^s) + y^2 \delta_{12}}{RT} \Phi_i \quad \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_1} = \frac{-2 p y_{j \neq i} \delta_{ij}}{RT} \Phi_i \quad (\text{B6})$$

**B.3. Derivative of  $d\psi / dy_1$ :** To calculate the difference of Eq. 12 requires the total derivative of the pressure (for *iso-T* systems) or of the temperature (for *iso-p* systems) in relation to  $y_1$ . This calculation is done directly, provided that a model is available for the activity coefficients. The pressure in *iso-T* systems is calculated starting from the expression:

$$p = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^0}{\Phi_1} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^0}{\Phi_2} \quad (B7)$$

For which the differential is:

$$dp = \left\{ \left[ \gamma_1 + x_1 \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] \frac{P_1^0}{\Phi_1} + \left[ -\gamma_2 + x_2 \left( \frac{\partial \gamma_2}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] \frac{P_2^0}{\Phi_2} \right\} dx_1 \\ + \left\{ \frac{x_1 P_1^0}{\Phi_1} \left[ \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial p} \right)_{T,x} - \frac{1}{\Phi_1} \left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} \right)_{T,x} \right] + \frac{x_2 P_2^0}{\Phi_2} \left[ \left( \frac{\partial \gamma_2}{\partial p} \right)_{T,x} - \frac{1}{\Phi_2} \left( \frac{\partial \Phi_2}{\partial p} \right)_{T,x} \right] \right\} dp \quad (B8)$$

Dividing by  $dx_1$  and taking off  $(d\psi/dx_1)$ :

$$\frac{dp}{dx_1} = \frac{\left\{ \left[ \gamma_1 + x_1 \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] \frac{P_1^0}{\Phi_1} + \left[ -\gamma_2 + x_2 \left( \frac{\partial \gamma_2}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] \frac{P_2^0}{\Phi_2} \right\}}{1 - \left\{ \frac{x_1 P_1^0}{\Phi_1} \left[ \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial p} \right)_{T,x} - \frac{1}{\Phi_1} \left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} \right)_{T,x} \right] + \frac{x_2 P_2^0}{\Phi_2} \left[ \left( \frac{\partial \gamma_2}{\partial p} \right)_{T,x} - \frac{1}{\Phi_2} \left( \frac{\partial \Phi_2}{\partial p} \right)_{T,x} \right] \right\}} \quad (B9)$$

The derivative can be calculated in relation to the composition of the liquid phase. This can be related to  $(d\psi/dy_1)$  through the chain rule,

$$\frac{d\psi}{dy_1} = \left( \frac{\partial \psi}{\partial x_1} \right) \frac{dx}{dy_1} \quad (B10)$$

The second factor of the term on the right is obtained from the expression:

$$y_1 = \frac{\frac{x_1 \gamma_1 P_1^0}{\Phi_1}}{\frac{x_1 \gamma_1 P_1^0}{\Phi_1} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^0}{\Phi_2}} \quad (B11)$$

Differentiating and calculating the inverse, gives

$$\frac{dx_1}{dy_1} = \left( \frac{\Phi_2 \Phi_1}{x_2 \gamma_2 P_2^0 P_1^0 \gamma_1 x_1} \right) \frac{\left( \frac{x_1 \gamma_1 P_1^0}{\Phi_1} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^0}{\Phi_2} \right)^2}{\frac{1}{x_1 x_2} + \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} - \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} + \frac{d \ln P_1^0}{dx_1} - \frac{d \ln P_2^0}{dx_1} - \frac{d \ln \Phi_1}{dx_1} + \frac{d \ln \Phi_2}{dx_1}} \quad (B12)$$

The derivative is obtained by combining Eqs. B9-B12 for the system at the same temperature. The same procedure is followed for the series of *iso-p* data but the differentiation of Eq. B7 is assumed to give a result of zero,



$$dp = 0 = \left\{ \frac{P_1^0}{\Phi_1} \left[ \gamma_1 + x_1 \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] + \frac{P_2^0}{\Phi_2} \left[ -\gamma_2 + x_2 \left( \frac{\partial \gamma_2}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] \right\} dx_1 + \sum_{i=1}^2 \left[ \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{x,p} + \frac{d \ln P_i^0}{dT} + \left( \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial T} \right)_{x,p} \right] dT \quad (B13)$$

From where:

$$\frac{dT}{dx_1} = - \frac{\frac{P_1^0}{\Phi_1} \left[ \gamma_1 + x_1 \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] + \frac{P_2^0}{\Phi_2} \left[ -\gamma_2 + x_2 \left( \frac{\partial \gamma_2}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right]}{\sum_{i=1}^2 \left[ \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{x,p} + \frac{d \ln P_i^0}{dT} + \left( \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial T} \right)_{x,p} \right]} \quad (B14)$$

The derivative of the molar fractions of the two phases is equivalent to the previous case, as no partial derivatives are used in Eq. B12.

### Appendix C

C. Estimation of errors: Wisniak et al.<sup>20</sup> recommend establishing tolerance limits for the consistency using the error propagation rule, defined generically for a function  $f = f(\kappa_1, \dots, \kappa_n)$ , of  $n$  variables as:

$$\varepsilon(f) = \Delta f + \sum_{i=1}^n \Delta \kappa_i \left( \frac{\partial f}{\partial \kappa_i} \right)_{\kappa_{j \neq i}} \quad (C1)$$

Where  $\Delta f$  is the precision of the measurement of  $f$  (in cases where this is carried out) and  $\Delta \kappa_i$  the precision for each of the  $n$  variables  $\kappa_i$ . In our case,  $f = \psi$  is identified, where the composition variables in each of the phases is  $x_i$ , temperature  $T$  and pressure  $p$ . Hence, for the case of *iso-T* data:

$$\varepsilon(p) = \pm \left[ \Delta p + \left| \Delta T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{x_1, y_1} \right| + \left| \Delta x_1 \left( \frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_{T, y_1} \right| + \left| \Delta y_1 \left( \frac{\partial p}{\partial y_1} \right)_{T, x_1} \right| \right] \quad (C2)$$

while for *iso-p* data we have,

$$\varepsilon(T) = \pm \left[ \Delta T + \left| \Delta p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{x_1, y_1} \right| + \left| \Delta x_1 \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_{p, y_1} \right| + \left| \Delta y_1 \left( \frac{\partial T}{\partial y_1} \right)_{p, x_1} \right| \right] \quad (C3)$$

where the partial derivative of  $(\partial p / \partial T)_{x_1, y_1}$  and its inverse are determined by:



$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{y_1, y_2} = \frac{y_1 \Delta h_1^{\text{vap}} + y_2 \Delta h_2^{\text{vap}}}{T (y_1 \Delta v_1^{\text{vap}} + y_2 \Delta v_2^{\text{vap}})} \quad (\text{C4})$$

which is an estimation for a binary mixture based on the Clapeyron equation.<sup>20</sup> Knowing the degree of uncertainty of each of the measurements and evaluating the different partial derivatives, the limits for the uncertainty of  $\psi$  are obtained. A similar treatment is applicable to the parameter  $\zeta$ , although this is not recommended owing to its limited value in some systems (e.g. azeotropic ones) due to its mathematical condition (since if  $y_1=x_1 \rightarrow \zeta=0$ ).

#### Appendix D

**D. Construction of hypothetical systems:** The initial verifications of the consistency test are carried out using two series of VLE data (one iso- $T$  and another iso- $p$ ), generated artificially (synthetically) in which controlled errors can be introduced which affect the consistency results. Values are generated with the vapor pressure equations for the two fictitious compounds, A and B, for the binary A+B. Hence, starting from the expressions,

$$\log p_A^\circ / \text{kPa} = 5.97 - \frac{1450}{T/\text{K}}; \quad \log p_B^\circ / \text{kPa} = 6.05 - \frac{1325}{T/\text{K}} \quad (\text{D1})$$

chosen for convenience, and a simple model for  $g^E$  of the binary given by:

$$g^E / \text{Jmol}^{-1} = 2000 x_A x_B \rightarrow \gamma_A = \exp\left(\frac{2000 x_B^2}{RT}\right); \quad \gamma_B = \exp\left(\frac{2000 x_A^2}{RT}\right) \quad (\text{D2})$$

The procedure to generate iso- $T$  data is simple: assuming a temperature of 298 K, the vapor pressures A and B are estimated from Eqs. D1 and their activity coefficients for different  $x$ , with Eqs. D2. Substituting the values in Eq. B7, considering the vapor phase as ideal ( $\Phi_i=1$ ), the equilibrium pressures are obtained. The composition of the vapor phase is deduced from Eq. B11. To obtain the series of iso- $p$  values, the equilibrium temperatures for a given pressure, established at 101.32 kPa, must be calculated. This implies solving the non-linear equation produced by substituting Eqs. D1 and D2 in Eq. B7, which is the usual calculation for the bubble point temperature, a calculation done using the Newton-Raphson method.

The hypothetical systems generated with this procedure satisfy the Gibbs-Duhem equation, and can be considered a perfect reference, zero-level, for the

parameters established with this method (see sections 2.1 and 2.2); in other words, the complement:  $\delta\bar{\psi} = s(\delta\psi) = \delta\bar{\zeta} = s(\delta\zeta) = 0$ , is established. Imposing the above conditions generates quasi-perfect systems that are represented in Figure D1 (a,b). The characteristic VLE values include their errors associated with uncertainties generated by the measuring apparatus; hence, for the set of variables  $(p, T, x, y)$ , the following tolerances are considered reasonable:  $p = p \pm 0.01$  kPa,  $T = T \pm 0.02$  K,  $x = x \pm 0.002$ ,  $y = y \pm 0.002$ .

FIGURE D1

In section 4.1, several disturbances have been introduced in the variables, generating different cases for analysis in order to evaluate the applicability of the method, for which the results are recorded in Table 1. Changes in the equilibria variables originate different values of  $\gamma$  (Eq. 2) and  $g^E$  than those produced by Eqs. D2. This generates the series of data corresponding to systems 1a and 1b shown in Table 1. These systems are the starting point to perform the analysis carried out in section 4.1.

## Appendix E

E1. Demo of the “app” for the test of thermodynamic consistency of VLE data. A DEMO of the software developed to perform this method can be download in the following url. In this folder, there is a library formed by five systems, selected among those included in Table 2.

<https://www.dropbox.com/sh/j50m34pv71stqqq/AADY2Yy0loH07U7eHy36yFAHa?dl=0>

The elected systems are:

1. ethanol + ethyl ethanoate (iso-343 K, Ref 71)
2. butyl ethanoate + nonane (iso-101 kPa, Ref 141)
3. nitromethane + 2-propanol (iso-298 K, Ref 140)
4. acetone + water (iso-101 kPa, Ref 38)
5. water + methyl ethanoate (iso-101 kPa, Ref 169)

For using this app, download from the folder and run it in your computer. Click on “load” button and select the system you can see. If you do not have a MATLAB version, you must to download the MCR calculation engine before to run the app.



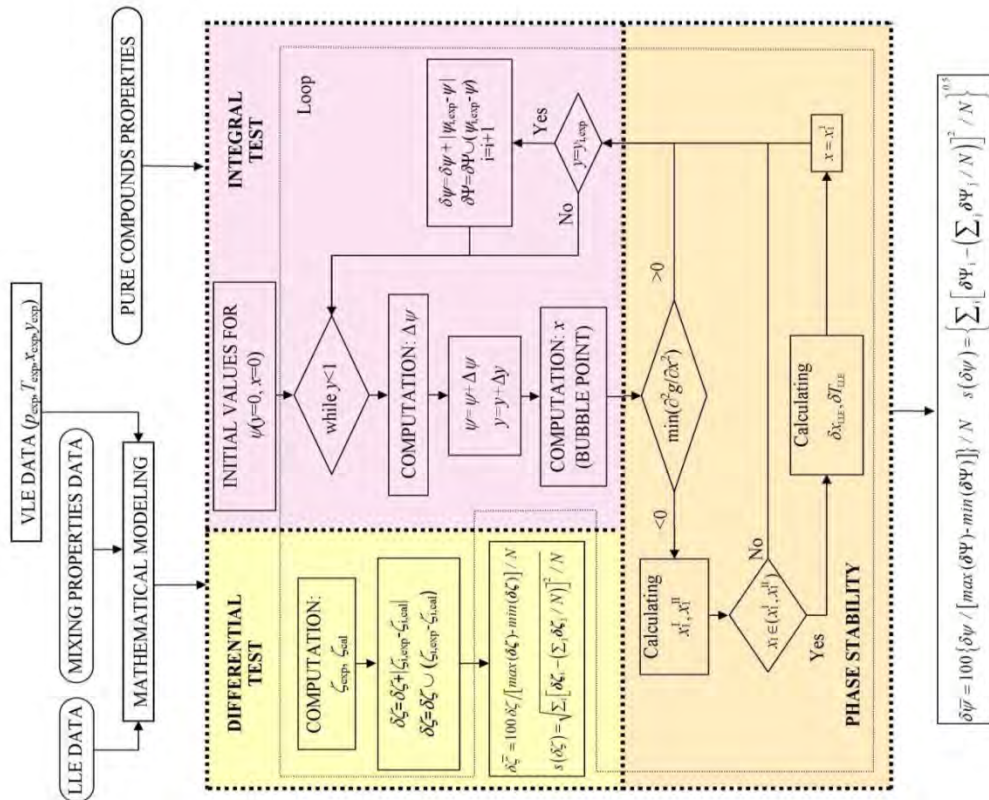


Figure 1. Scheme of the calculation methodology used for checking the consistency of VLE and/or VLLE data

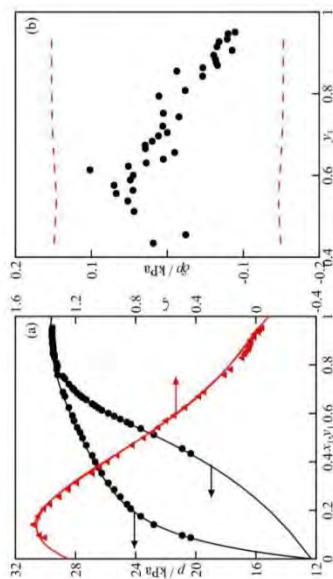


Figure 2. Results obtained applying the proposed test to the binary system: ethanol(1)+water(2) at  $T=323.15$  K.<sup>32</sup> Values for  $(\psi_{x,y})$  (●) and for  $\zeta$  (▲), using the *integral form* (—) and *differential form* (---). (a) plot of  $(p,x,y)$  and  $(\zeta,x)$ . (b) residuals,  $\delta\psi$ .

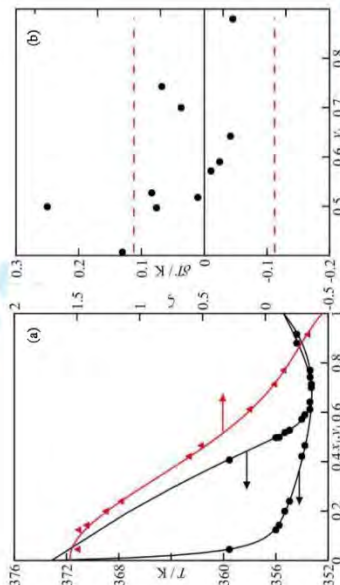


Figure 3. Results obtained applying the proposed test to the binary system: 2-propanol(1)+water(2) at  $p=101.32$  kPa.<sup>36</sup> Values for  $(\psi_{x,y})$  (●) and for  $\zeta$  (▲), using the *integral form* (—) and *differential form* (---). (a) plot of  $(T,x,y)$  and  $(\zeta,x)$ . (b) residuals,  $\delta T$ .

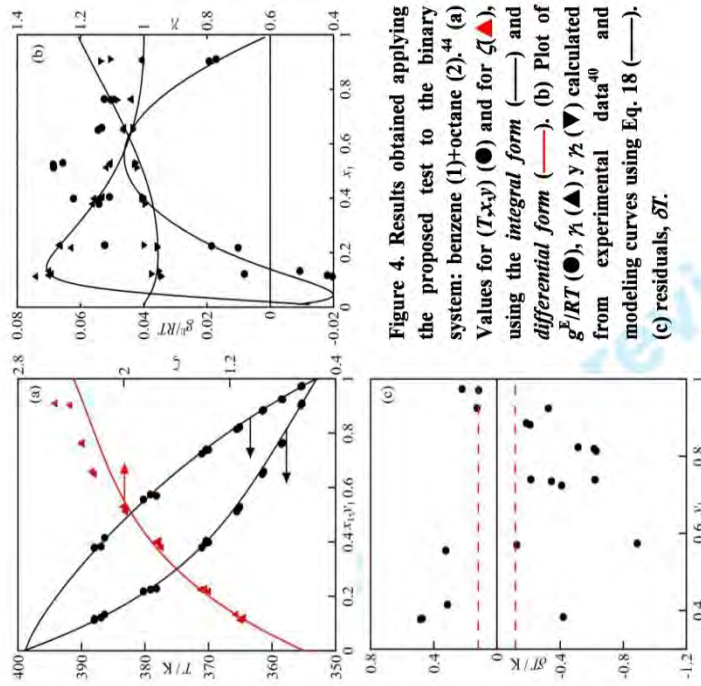


Figure 4. Results obtained applying the proposed test to the binary system: benzene (1)+octane (2).<sup>44</sup> (a) Values for  $(T, x, y)$  (●) and for  $\zeta$  (▲), using the integral form (—) and differential form (—). (b) Plot of  $g^E/RT$  (●),  $\gamma$  (▲) y  $\gamma$  (▼) calculated from experimental data<sup>40</sup> and modeling curves using Eq. 18 (—). (c) residuals,  $\delta T$ .

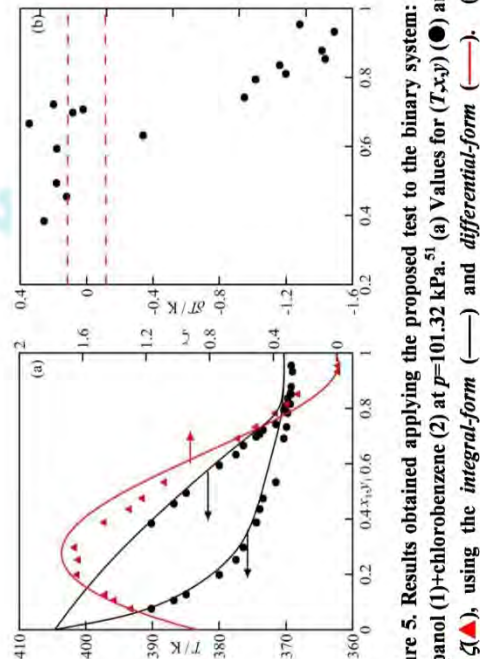


Figure 5. Results obtained applying the proposed test to the binary system: 1-propanol (1)+chlorobenzene (2) at  $p=101.32$  kPa.<sup>51</sup> (a) Values for  $(T, x, y)$  (●) and for  $\zeta$  (▲), using the integral form (—) and differential form (—). (b) residuals,  $\delta T$ .

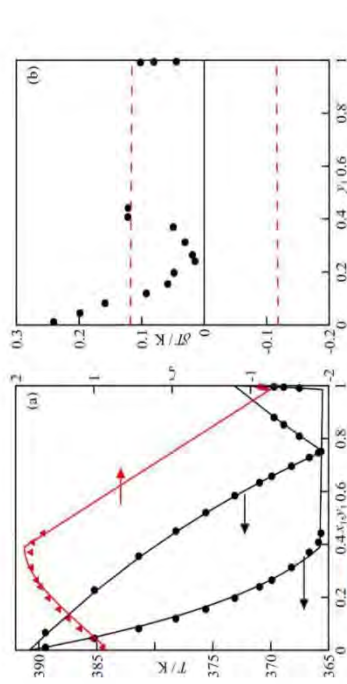


Figure 6. Results obtained applying the proposed test to the binary system: 1-butanol (1)+water (2) at  $p=101.32$  kPa.<sup>57</sup> (a) Values for  $(T, x, y)$  (●) and for  $\zeta$  (▲), using the integral form (—) and differential form (—). (b) residuals,  $\delta T$ .

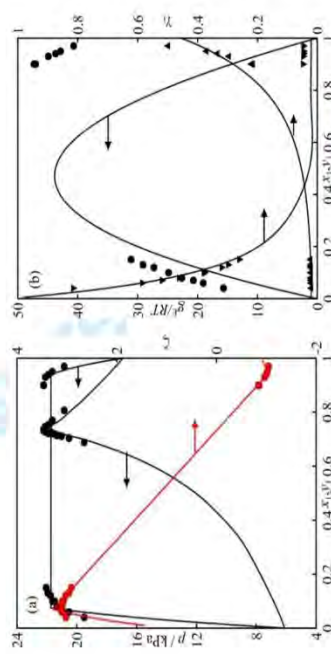


Figure 7. Results obtained applying the proposed test to the binary: methanol (1)+heptane (2).<sup>59</sup> (a) Values for  $(p, x, y)$  (●) and for  $\zeta$  (▲), using the integral form (—) and differential form (—). (b) Plot of  $g^E/RT$  (●),  $\gamma$  (▼) and  $\gamma$  (▲) calculated from experimental data and modeling curves using Eq. 18 (—). (c) residuals,  $\delta p$ .



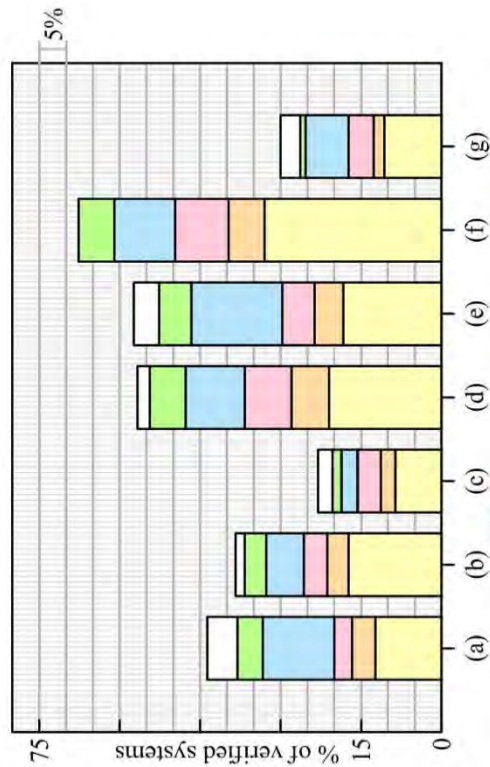


Figure 8. Bar-chart indicating, considering the division established in Table 2 (with the same colors), the percentage of compliance with the different methods for each of the groups. x-Axis shows the different consistency tests: (a) proposed in this work, (b) area, (c) composition-resolution, (d) direct, (e) Fredenslund, (f) Wisniak, (g) Kojima.

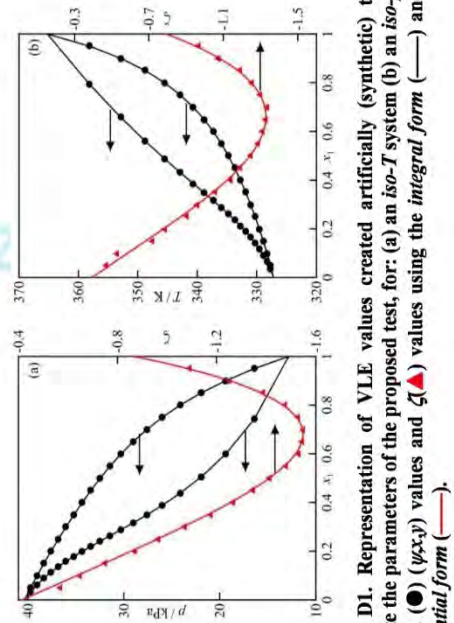


Figure D1. Representation of VLE values created artificially (synthetic) to evaluate the parameters of the proposed test, for: (a) an *iso-T* system (b) an *iso-p* system. (●) ( $\psi x,y$ ) values and  $\zeta$ (▲) values using the *integral form* (—) and *differential form* (—).

Table 1. Results obtained in the application of different consistency tests to the hypothetical systems established

	Proposed method			Fredenslund <sup>6</sup>	Van Ness <sup>5</sup>	Kojima <sup>8</sup>	
	$\delta\bar{y}$	$s(\delta\psi)$	$\delta\bar{z}$	$s(\delta z')$	$s(\delta\ln \gamma_2/\gamma_1)$	$I_1$	$I_2$
iso-T							
System 1a	0.07	1.1	0.01	0.01	0.009	5.2	0.7
System 2a	1.31	1.9	0.02	0.03	0.083	25.8	29.6
System 3a	1.87	6.3	0.06	0.05	0.158	102.5	159.9
System 4a	0.57	6.2	0.06	0.09	0.072	28.0	16.0
System 5a	1.09	7.1	0.07	0.09	0.139	132.0	13.0
System 6a	0.27	12.4	0.12	0.06	0.175	22.8	168.4
iso-p							
System 1b	0.01	2.3	0.02	0.02	0.014	4.1	2.1
System 2b	1.52	1.8	0.02	0.02	0.111	11.0	37.5
System 3b	1.31	5.3	0.05	0.06	0.102	90.1	93.0
System 4b	0.50	5.8	0.06	0.11	0.084	25.0	12.0
System 5b	0.76	7.2	0.07	0.09	0.170	124.0	21.0
System 6b	0.64	12.7	0.13	0.08	0.175	22.8	168.4

**Table 2. Results obtained using the proposed method to verify the thermodynamic quality of VLE data and comparison with other tests: (a) new method, (b) area,<sup>1,2</sup> (c) composition-resolution,<sup>3</sup> (d) direct,<sup>5</sup> (e) Fredenslund,<sup>6</sup> (f) Wisniak,<sup>7</sup> († for  $D < 3$ ;  $\times$  for  $D < 5$ ), (g) Kojima.<sup>8</sup> v: verify; nv: no-verify; na: non-applicable.**

Ref	Compound 1	Compound 2	Type	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
VLE-AQUEOUS BINARY SYSTEMS										
an Alkanol + Water										
63	Methanol	Water	iso-298 K	v	v	v	v	v	v	+
127	Methanol	Water	iso-298 K	v	nv	v	v	v	v	+
140	Methanol	Water	iso-298 K	nv	v	nv	v	v	v	+
109	Methanol	Water	iso-308 K	v	nv	nv	nv	nv	nv	+
109	Methanol	Water	iso-323 K	nv	v	nv	nv	nv	nv	+
32	Methanol	Water	iso-323 K	v	v	nv	v	nv	v	+
32	Methanol	Water	iso-328 K	v	v	nv	v	nv	v	+
32	Methanol	Water	iso-333 K	v	v	v	v	v	v	+
94	Methanol	Water	iso-333 K	nv	nv	nv	nv	v	v	+
109	Methanol	Water	iso-338 K	v	nv	v	v	v	v	+
130	Methanol	Water	iso-363 K	v	v	v	v	v	v	+
135	Methanol	Water	iso-312 K	nv	nv	nv	nv	nv	nv	+
135	Methanol	Water	iso-322 K	nv	nv	nv	nv	nv	nv	+
83	Methanol	Water	iso-27 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	nv	+
83	Methanol	Water	iso-47 kPa	nv	nv	v	nv	v	v	+
100	Methanol	Water	iso-67 kPa	nv	nv	v	nv	v	v	+
69	Methanol	Water	iso-97 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	nv	+
38	Methanol	Water	iso-99 kPa	nv	nv	v	v	v	v	+
65	Methanol	Water	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	v	+
66	Methanol	Water	iso-101 kPa	v	nv	v	v	v	v	+
67	Methanol	Water	iso-101 kPa	nv	v	nv	v	v	v	+
70	Methanol	Water	iso-101 kPa	nv	nv	v	nv	v	v	+
83	Methanol	Water	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v	+
93	Methanol	Water	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v	+
96	Methanol	Water	iso-101 kPa	nv	v	nv	nv	nv	nv	+
99	Methanol	Water	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	nv	+
106	Methanol	Water	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v	+
107	Methanol	Water	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	v	v	+
111	Methanol	Water	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v	+
124	Methanol	Water	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	nv	+
135	Methanol	Water	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v	+
139	Methanol	Water	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	nv	v	+
62	Ethanol	Water	iso-298 K	v	nv	v	v	v	v	+
112	Ethanol	Water	iso-298 K	v	nv	v	v	v	v	+
127	Ethanol	Water	iso-298 K	nv	nv	nv	nv	nv	nv	+
128	Ethanol	Water	iso-298 K	v	nv	v	v	v	v	+

132	Ethanol	Water	iso-298 K	nv	nv	nv	nv	nv	nv	+
133	Ethanol	Water	iso-313 K	nv	nv	v	nv	nv	v	+
136	Ethanol	Water	iso-313 K	nv	nv	nv	nv	nv	v	+
71	Ethanol	Water	iso-323 K	nv	v	nv	v	nv	v	+
32	Ethanol	Water	iso-323 K	v	nv	v	v	v	v	+
82	Ethanol	Water	iso-323 K	nv	v	nv	nv	nv	v	+
95	Ethanol	Water	iso-323 K	nv	nv	nv	nv	nv	v	+
132	Ethanol	Water	iso-323 K	nv	nv	nv	v	nv	v	+
133	Ethanol	Water	iso-323 K	nv	nv	nv	nv	nv	v	+
136	Ethanol	Water	iso-327 K	nv	nv	v	v	nv	v	+
32	Ethanol	Water	iso-328 K	v	nv	nv	v	v	v	+
71	Ethanol	Water	iso-328 K	v	v	v	v	v	v	+
32	Ethanol	Water	iso-333 K	v	nv	nv	v	v	v	+
82	Ethanol	Water	iso-333 K	nv	v	nv	nv	nv	v	+
133	Ethanol	Water	iso-333 K	nv	nv	v	nv	nv	v	+
71	Ethanol	Water	iso-343 K	nv	v	nv	v	v	v	+
132	Ethanol	Water	iso-348 K	nv	v	nv	nv	v	v	+
136	Ethanol	Water	iso-348 K	nv	nv	v	v	nv	v	+
80	Ethanol	Water	iso-13 kPa	nv	v	nv	nv	nv	v	+
80	Ethanol	Water	iso-25 kPa	nv	v	nv	nv	nv	v	+
80	Ethanol	Water	iso-50 kPa	nv	v	nv	nv	nv	v	+
67	Ethanol	Water	iso-101 kPa	nv	v	nv	v	nv	v	+
73	Ethanol	Water	iso-100 kPa	v	nv	nv	v	v	v	+
68	Ethanol	Water	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	v	+
78	Ethanol	Water	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	v	+
82	Ethanol	Water	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	v	+
85	Ethanol	Water	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	v	+
92	Ethanol	Water	iso-101 kPa	v	v	nv	nv	v	v	+
98	Ethanol	Water	iso-101 kPa	nv	v	nv	nv	nv	v	+
99	Ethanol	Water	iso-101 kPa	nv	v	nv	v	v	v	+
108	Ethanol	Water	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	v	+
111	Ethanol	Water	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v	+
79	1-Propanol	Water	iso-313 K	nv	v	v	v	nv	nv	+
79	1-Propanol	Water	iso-333 K	nv	nv	nv	v	nv	v	+
134	1-Propanol	Water	iso-333 K	nv	v	nv	v	nv	v	+
131	1-Propanol	Water	iso-352 K	nv	v	nv	v	v	v	+
130	1-Propanol	Water	iso-363 K	nv	v	nv	v	v	v	+
131	1-Propanol	Water	iso-27 kPa	nv	v	nv	nv	v	v	+
113	1-Propanol	Water	iso-30 kPa	nv	v	nv	nv	v	v	+
131	1-Propanol	Water	iso-53 kPa	nv	v	nv	nv	v	v	+
113	1-Propanol	Water	iso-60 kPa	nv	v	nv	v	v	v	+
131	1-Propanol	Water	iso-80 kPa	nv	v	v	v	v	v	+
113	1-Propanol	Water	iso-100 kPa	v	v	nv	v	v	v	+
116	1-Propanol	Water	iso-100 kPa	v	nv	nv	v	v	v	+
114	1-Propanol	Water	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	v	+
140	2-Propanol	Water	iso-298 K	nv	nv	nv	nv	v	v	+



79	1-Propanol	Ethyl ethanoate	iso-333 K	nv	v	nv	nv	nv	v <sup>+</sup>	nv
150	Methanol	Butyl methanoate	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	nv	nv <sup>x</sup>	nv
79	2-Propanol	Ethyl ethanoate	iso-313 K	v	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	nv
79	2-Propanol	Ethyl ethanoate	iso-333 K	nv	nv	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	nv
79	Methanol	Ethyl ethanoate	iso-313 K	nv	nv	nv	v	nv	v <sup>+</sup>	v
79	Methanol	Ethyl ethanoate	iso-323 K	nv	v	nv	v	nv	v <sup>+</sup>	v
79	Methanol	Ethyl ethanoate	iso-333 K	nv	nv	nv	nv	nv	nv <sup>+</sup>	nv
99	Methanol	Ethyl ethanoate	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	nv	v <sup>+</sup>	nv
104	Methanol	Ethyl ethanoate	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	v <sup>+</sup>	nv
119	Methanol	Ethyl ethanoate	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	nv
150	Methanol	Butyl ethanoate	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	nv	nv <sup>+</sup>	nv
150	Methanol	Butyl propanoate	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	nv <sup>x</sup>	nv
151	2-Propanol	Butyl propanoate	iso-101 kPa	v	v	nv	nv	v	v <sup>x</sup>	nv
150	Methanol	Butyl butanoate	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	nv
148	t-Butanol	Propyl butanoate	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	v <sup>x</sup>	nv
148	t-Butanol	Propyl butanoate	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	nv	nv <sup>x</sup>	nv
148	t-Butanol	Propyl butanoate	iso-101 kPa	nv	v	v	v	nv	v <sup>x</sup>	nv
148	t-Butanol	Propyl butanoate	iso-101 kPa	v	nv	v	v	v	v <sup>x</sup>	nv
Alkanol + Ketone										
88	Methanol	2-Pentanone	iso-101 kPa	nv	v	v	nv	nv	v <sup>+</sup>	nv
88	Methanol	Butanone	iso-101 kPa	nv	nv	v	nv	nv	v <sup>x</sup>	nv
88	Methanol	Hexanone	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	v <sup>x</sup>	nv
90	Ethanol	2-Pentanone	iso-101 kPa	nv	v	nv	nv	nv	v <sup>x</sup>	nv
90	Ethanol	Acetone	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	nv	nv <sup>+</sup>	nv
90	Ethanol	Butanone	iso-101 kPa	nv	nv	v	v	v	v <sup>x</sup>	nv
38	2-Propanol	Acetone	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	v
129	2-Propanol	Acetone	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	nv
Alkanol + Benzene										
138	Ethanol	Benzene	iso-323 K	nv	nv	v	v	v	v <sup>+</sup>	v
110	Ethanol	Benzene	iso-328 K	nv	nv	v	v	v	v <sup>+</sup>	nv
72	Ethanol	Benzene	iso-101 kPa	nv	nv	v	v	v	v <sup>+</sup>	v
74	Ethanol	Benzene	iso-101 kPa	nv	v	nv	nv	nv	v <sup>+</sup>	v
107	Ethanol	Benzene	iso-101 kPa	nv	v	v	nv	nv	v <sup>+</sup>	nv
138	Ethanol	Benzene	iso-40 kPa	v	v	v	v	v	v <sup>+</sup>	v
138	Ethanol	Benzene	iso-60 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	v <sup>+</sup>	nv
138	Ethanol	Benzene	iso-80 kPa	nv	v	v	nv	v	v <sup>+</sup>	nv
97	2-Propanol	Benzene	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	v <sup>+</sup>	nv
101	2-Propanol	Benzene	iso-66 kPa	v	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
121	1-Butanol	Benzene	iso-101 kPa	nv	nv	v	nv	v	v <sup>+</sup>	v
Alkanol + Alkane										
64	Methanol	Hexane	iso-323 K	v	v	v	v	v	v <sup>+</sup>	v
30	1-Propanol	Decane	iso-363 K	nv	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	nv



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

130	2-Propanol	Decane	iso-363 K	v	v	v	v	nv	nv <sup>+</sup>	nv
144	1-Butanol	Cyclohexane	iso-313 K	v	v	v	v	v	v <sup>+</sup>	v
144	1-Butanol	Heptane	iso-313 K	v	v	v	v	v	nv <sup>+</sup>	v
144	1-Butanol	isooctane	iso-313 K	v	v	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	v
102	1-Propanol	Heptane	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	nv	v <sup>+</sup>	nv
126	2-Propanol	Cyclohexane	iso-101 kPa	nv	v	nv	nv	nv	v <sup>+</sup>	nv
102	2-Propanol	Cyclohexane	iso-66 kPa	nv	v	nv	v	nv	v <sup>+</sup>	nv
126	2-Propanol	Methylcyclohexane	iso-101 kPa	nv	v	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	v
101	2-Propanol	Methylcyclohexane	iso-66 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	v <sup>+</sup>	v
an Alkanol + an Halogen derived										
119	Methanol	Chloroform	iso-101 kPa	nv	nv	v	v	v	v <sup>+</sup>	v
51	1-Propanol	Chlorobenzene	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	v <sup>+</sup>	nv
101	2-Propanol	CCl4	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
121	2-Propanol	CCl4	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	v <sup>+</sup>	nv
51	1-Butanol	Chlorobenzene	iso-101 kPa	nv	nv	v	v	nv	v <sup>+</sup>	nv
an Alkanol + an Alkanol										
127	Methanol	Ethanol	iso-298 K	v	nv	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	nv
111	Methanol	Ethanol	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	nv
87	Methanol	1-Propanol	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	nv <sup>+</sup>	nv
38	Methanol	2-Propanol	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	nv
70	Methanol	2-Propanol	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	nv
87	Methanol	1-Butanol	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	nv <sup>+</sup>	nv
87	Methanol	1-Pentanol	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	v <sup>+</sup>	nv
78	Ethanol	2-Propanol	iso-101 kPa	nv	v	nv	v	v	v <sup>+</sup>	nv
81	Ethanol	1-Butanol	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	nv	nv <sup>+</sup>	nv
90	Ethanol	1-Butanol	iso-101 kPa	nv	v	nv	nv	nv	v <sup>+</sup>	nv
90	Ethanol	2-Butanol	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	nv
90	Ethanol	1-Pentanol	iso-101 kPa	nv	v	nv	nv	nv	v <sup>+</sup>	nv
an Ester + an Alkane										
147	Methyl methanoate	Pentane	iso-101 kPa	v	v	v	v	v	v <sup>+</sup>	v
145	Methyl methanoate	Hexane	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	v	v <sup>+</sup>	nv
149	Methyl methanoate	Heptane	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	nv	v <sup>+</sup>	v
154	Methyl methanoate	Octane	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	v	v <sup>+</sup>	nv
146	Methyl methanoate	Decane	iso-101 kPa	nv	nv	v	nv	v	nv <sup>+</sup>	nv
147	Ethyl methanoate	Pentane	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
145	Ethyl methanoate	Hexane	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	v
154	Ethyl methanoate	Octane	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	nv
146	Ethyl methanoate	Decane	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	nv
147	Propyl methanoate	Pentane	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
145	Propyl methanoate	Hexane	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
154	Propyl methanoate	Octane	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
146	Propyl methanoate	Decane	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	nv

147	Butyl methanoate	Pentane	iso-101 kPa	v	nv	v	v	v	v <sup>+</sup>	nv
145	Butyl methanoate	Hexane	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	v	v <sup>+</sup>	nv
154	Butyl methanoate	Octane	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	nv
146	Butyl methanoate	Decane	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	v	v <sup>+</sup>	nv
24	Methyl ethanoate	Pentane	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	v	v <sup>+</sup>	nv
24	Methyl ethanoate	Hexane	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	v	v <sup>+</sup>	nv
24	Methyl ethanoate	Heptane	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	v	v <sup>+</sup>	v
24	Methyl ethanoate	Octane	iso-101 kPa	v	nv	v	nv	v	nv <sup>+</sup>	nv
24	Methyl ethanoate	Nonane	iso-101 kPa	nv	v	nv	v	nv	v <sup>+</sup>	v
24	Methyl ethanoate	Decane	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	v
142	Ethyl ethanoate	Pentane	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	v <sup>+</sup>	nv
142	Ethyl ethanoate	Hexane	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
149	Ethyl ethanoate	Heptane	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	nv <sup>+</sup>	nv	nv
142	Ethyl ethanoate	Heptane	iso-101 kPa	nv	v	nv	nv	v	nv <sup>+</sup>	nv
142	Ethyl ethanoate	Octane	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	v	v <sup>+</sup>	nv
142	Ethyl ethanoate	Nonane	iso-101 kPa	nv	v	nv	v	nv	v <sup>+</sup>	nv
142	Ethyl ethanoate	Decane	iso-101 kPa	v	nv	v	v	v	nv <sup>+</sup>	v
23	Propyl ethanoate	Pentane	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	v	v <sup>+</sup>	nv
23	Propyl ethanoate	Hexane	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
23	Propyl ethanoate	Heptane	iso-101 kPa	nv	v	nv	nv	v	v <sup>+</sup>	nv
23	Propyl ethanoate	Octane	iso-101 kPa	v	nv	v	v	v	v <sup>+</sup>	v
23	Propyl ethanoate	Nonane	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	nv	nv <sup>+</sup>	v
23	Propyl ethanoate	Decane	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	v
141	Butyl ethanoate	Pentane	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	v	nv <sup>+</sup>	nv
141	Butyl ethanoate	Hexane	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
141	Butyl ethanoate	Heptane	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
141	Butyl ethanoate	Octane	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
141	Butyl ethanoate	Nonane	iso-101 kPa	nv	v	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
141	Butyl ethanoate	Decane	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
143	Methyl propanoate	Pentane	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	v <sup>+</sup>	nv
143	Methyl propanoate	Heptane	iso-101 kPa	v	v	nv	nv	v	v <sup>+</sup>	nv
149	Methyl propanoate	Heptane	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
143	Methyl propanoate	Nonane	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	nv
143	Ethyl propanoate	Heptane	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
143	Ethyl propanoate	Nonane	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
149	Methyl butanoate	Heptane	iso-101 kPa	nv	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	nv
153	Methyl butanoate	Heptane	iso-101 kPa	nv	v	v	v	v	v <sup>+</sup>	nv
153	Methyl butanoate	Nonane	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	nv
153	Ethyl butanoate	Heptane	iso-101 kPa	v	nv	v	v	v	v <sup>+</sup>	v
153	Ethyl butanoate	Nonane	iso-101 kPa	v	v	nv	v	v	nv <sup>+</sup>	nv

OTHER SETS OF SYSTEMS

an Ester + Others										
119	Ethyl ethanoate	Chloroform	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	v <sup>+</sup>	v
151	Butyl propanoate	Isopropyl ether	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	v	v <sup>+</sup>	nv



156	Water	Ethyl ethanoate	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	na	nv
156	Water	Ethyl ethanoate	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	na	nv
157	Water	1-Butanol	iso-101 kPa	v	nv	v	nv	v	na
161	Water	1-Butanol	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	na	nv
164	Water	Ethyl ethanoate	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	na	nv
164	Water	Methyl ethanoate	iso-101 kPa	nv	nv	nv	nv	na	nv
167	Water	Butanone	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	v	na
168	Water	Butanone	iso-101 kPa	v	v	nv	nv	v	na
170	Water	Butyl ethanoate	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	v	na
170	Water	Hexone	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	na	nv
170	Water	Butanone	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	na	nv
170	Water	Butanone	iso-101 kPa	v	nv	nv	v	v	na
165	Heptane	Acetonitrile	iso-67 kPa	nv	nv	nv	nv	na	nv
165	Heptane	Acetonitrile	iso-80 kPa	nv	nv	nv	nv	na	nv
165	Heptane	Acetonitrile	iso-93 kPa	nv	nv	nv	nv	na	nv
165	Heptane	Acetonitrile	iso-101 kPa	nv	v	v	nv	na	nv
161	Octane	Maleic anhydride	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	na	nv
169	Water	Methyl ethanoate	iso-101 kPa	v	nv	v	nv	v	na

165	Heptane	Acetonitrile	iso-93 kPa	nv	nv	nv	nv	na	nv
165	Heptane	Acetonitrile	iso-101 kPa	nv	v	nv	nv	na	nv
161	Octane	Maleic anhydride	iso-101 kPa	v	nv	nv	nv	na	nv
169	Water	Methyl ethanoate	iso-101 kPa	v	nv	v	nv	v	na

Table A1. Summary-table of consistency tests used in this work for comparison

Test name	Verification function	Limit value
area, Ref 1,2	$A_T = \int_{x=0}^{x=1} \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1$	$A_T < 10^{-3}$
composition -resolution, Ref 3	$J_i = \ln \frac{\gamma_i}{(1-x_i)} - x_i (1-x_i) \left[ \frac{g^E}{x_1 x_2 RT} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \frac{g^E}{x_1 x_2 RT} \right)_{x_1} \right]$	$J_i < 3 \quad i,j \in \{1,2\}$ $j \neq i$
direct, Ref 5	$s \left( \delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = \sum \left( \ln \frac{\gamma_{1,exp}}{\gamma_{2,exp}} - \ln \frac{\gamma_{1,cal}}{\gamma_{2,cal}} \right)^2 / N$	$s \left( \delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) < 0.16$
Fredenslund , Ref 6	$\delta \bar{y}_i = \left[ \sum (y_{1,exp} - y_{1,cal})^2 / N \right]^{0.5}$	$\delta \bar{y}_i < 0.01$
Wisniak, Ref 7	$D = \frac{\int \left[ \left( \sum x_k \Delta s_k^E / \Delta s_k^E - T \right) - \left( g^E / \Delta s - RTw / \Delta s \right) \right] dx_1}{\int \left[ \left( \sum x_k \Delta s_k^E / \Delta s_k^E - T \right) + \left( g^E / \Delta s - RTw / \Delta s \right) \right] dx_1}$	$D < 3$ or $D < 5$
Kojima (infinity dilution), Ref. 8	$I_i = \left[ \left( \frac{g^E / RT}{x_1 x_2} \right)_{x_1=0} - \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{x_1=0} \right] / \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{x_1=0}$	$I_i < 30 \quad i,j \in \{1,2\}$ $j \neq i$

### 3.5.3. Conclusiones del artículo 6

Un nuevo test de consistencia fue propuesto en el *artículo 6*, aplicado a los casos más simples de ELV y ELLV de disoluciones binarias de compuestos volátiles. En el método se plantearon dos formas de resolver la ecuación de Gibbs-Duhem, nominadas *forma-integral* y *forma diferencial*, estableciéndose límites para los distintos parámetros definidos para la valoración global y la de punto-a-punto de una serie de datos.

Se aplicó el método a una base de datos generada en esta investigación, con unos 300 sistemas binarios, extraídos de la literatura especializada. Los resultados se compararon con los de otros métodos utilizados frecuentemente por los investigadores.

Se concluyó que el nuevo método proporciona importantes ventajas respecto a otros tradicionales: (a), es más riguroso, ya que verifica las relaciones entre variables independientes (b), se adapta mejor a los diferentes tipos de diagramas de ELV (c), admite su aplicación a ELLV (d), incorpora la modelización en la evaluación de datos, y otros. Se recomienda su empleo como única herramienta de evaluación, evitando el empleo de otros métodos cuyos resultados producen en ocasiones, valoraciones contradictorias.

### 3.6. Extensión del método/test de consistencia a sistemas multicomponentes de compuestos volátiles en ELV y ELLV

La mayor parte de las disoluciones con las que se trabaja en la industria están formadas por más de dos componentes, incluyendo disolventes, reactivos, productos, subproductos, impurezas, inertes, etc. A pesar de ello, es muy habitual modelar los sistemas complejos utilizando solo la información obtenida para binarias, tanto de equilibrio de fases como de otras cantidades. Sin embargo, esta forma de actuar no es recomendable por varias razones, algunas son:

- 1) Las interacciones entre grupos de tres o más componentes son significativas a pesar de que la mayor parte de los modelos las desprecian.
- 2) Los modelos basados solo en parámetros binarios no pueden representar todos los tipos de diagramas que se observan experimentalmente.
- 3) La mayor parte de los modelos ajustan con similar calidad los datos binarios con diferentes conjuntos de parámetros. No obstante, el que se elige de entre ellos para modelar las binarias no es necesariamente el más adecuado para extrapolar las ternarias.



Por todas las razones expuestas (y otras que no se mencionan aquí para no alargarnos innecesariamente) se requiere disponer de datos de sistemas que contengan un mayor número de componentes (son los casos reales) para lograr el **diseño** más acertado de equipos. Evidentemente, para implementar cálculos de procesos de separación que tengan veinte o treinta compuestos, resulta poco eficiente depender de mediciones con ese número de especies pero, al menos aquellos sistemas con tres, y hasta cuatro, deberían ser valorados experimentalmente. Los autores de este documento consideran que se ha avanzado poco en este sentido, a pesar de las mejoras que se realizan en los equipos experimentales, especialmente aquellas dirigidas al control, registro de datos, e incluso a la valoración cuali y cuantitativa de las muestras de las diferentes fases en un status de equilibrio. Todavía son escasas las empresas que comercializan equipos adecuados con diferentes mejoras y diseños, tampoco son demasiadas las presencias de nuevos sistemas experimentales en trabajos de investigación. Sin esta información experimental, tal como se ha comentado a lo largo de este documento, es imposible formular y parametrizar un modelo lo suficientemente riguroso. No obstante, de existir datos experimentales de sistemas multicomponentes, es imprescindible la verificación de la consistencia de esos valores obtenidos en laboratorio. Añadir también que, en el caso de sistemas de más de dos componentes, donde los procedimientos de valoración “gráficos” de reducción de datos no son aplicables, la herramienta que con esta investigación se propone alcanza un papel relevante.

### ***3.6.1. Descripción y objetivos del artículo 7***

El procedimiento descrito en la sección anterior para soluciones binarias es extrapolable fácilmente a multicomponentes, pero siempre manteniendo la asunción de ELV o ELLV de componentes volátiles. En el *artículo 7* (cuya copia se presenta en las siguientes páginas, enviado a finales del mes de enero de 2017, sin respuesta hasta el momento de redactar este documento) se muestra como se ha llevado a cabo el desarrollo del método. Se puede comprobar que el test planteado para sistemas multicomponentes surge de forma natural cuando se realizan las mismas deducciones teóricas que para el caso de dos componentes, sistemas binarios. Lógicamente, como también se expuso entonces, el número de funciones de inconsistencia que se manejan (igual al número de grados de libertad del sistema es mayor), es decir, en el

procedimiento se comprueban todas las relaciones termodinámicas independientes, asegurándose por sí mismo la consistencia de los datos.

Una de esas expresiones se obtiene mediante la resolución integral de la ecuación de Gibbs-Duhem (*forma-integral*). El resto de ecuaciones se deducen al relacionar las derivadas parciales de la función  $\psi$  (que resulta  $\psi=T$  para sistemas isobáricos, o bien  $\psi=p$  para soluciones isotérmicas) con la *forma-diferencial* de la ecuación de Gibbs-Duhem. En artículo que se muestra a continuación también se plantean unas mejoras para los valores límites de consistencia, con el fin de hacer más coherentes los resultados del test frente a la realidad física de las disoluciones. Así, en lugar de establecer un valor máximo rígido, el límite se deduce a partir del error asociado a cada punto experimental. Pero, esta hipótesis también presenta algún inconveniente, ya que da lugar a una condición estricta; entonces, el límite establecido se relaja ligeramente mediante un factor de proporcionalidad, cuyo valor se establece tras el análisis de una gran cantidad de sistemas, que en el artículo se han agrupado en dos: aquellos generados artificialmente (con errores provocados en alguna de las variables) y los reales, obtenidos de la bibliografía. Mediante la metodología que se establece para la aplicación del test propuesto se valora, no solo la consistencia termodinámica de los datos, sino la coherencia existente de binomio *modelo-datos*, que, digámoslo así, componen la herramienta de trabajo para los ingenieros químicos en el momento de emplear el procedimiento recomendado.

Es importante recordar de nuevo en este artículo, la importancia que resulta de la operación de modelización, tal y como se estableció para el caso de las binarias. Por ello, un aspecto diferenciador es el planteamiento de una extensión del modelo a sistemas ternarios, con una generalización multicomponentes, como una herramienta indispensable del método propuesto.

Establecido todo el procedimiento y ya preparado para su empleo, este se utiliza aplicándolo a un conjunto de sistemas ternarios (50) y cuaternarios (2). La escasez de datos en la literatura para sistemas con un número superior de componentes dificulta en parte la validación global del método. No obstante, se emplea el test de Wisniak-Tamir, único existente y reconocido en la literatura para sistemas multicomponentes, con el fin de comparar los resultados obtenidos por dicho método, con el nuevo test y validar así, aunque parcialmente, su utilidad.

## 3.6.2. Artículo 7

7/2/2017 Gmail - A manuscript number has been assigned to New computational tool to evaluate experimental VLE and VLE data of multicomponent systems



Luis Jesús Fernández Suárez <luis.fdz.suarez@gmail.com>

## A manuscript number has been assigned to New computational tool to evaluate experimental VLE and VLE data of multicomponent systems

1 mensaje

**Computers & Chemical Engineering** <eesserver@eesmail.elsevier.com>

28 de enero de 2017, 3:18

Responder a: Computers & Chemical Engineering <cace@tamu.edu>

Para: jortega@dip.ulpgc.es, juan.ortega@ulpgc.es

Cc: luis.fdz.suarez@gmail.com, wisniak@bgu.ac.il

Ms. Ref. No.: CACE-D-17-00057

Title: New computational tool to evaluate experimental VLE and VLE data of multicomponent systems  
Computers & Chemical Engineering

Dear Juan,

Your submission entitled "New computational tool to evaluate experimental VLE and VLE data of multicomponent systems" has been assigned the following manuscript number: CACE-D-17-00057.

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <https://ees.elsevier.com/cace/>.

Your username is: jortega@dip.ulpgc.es

If you need to retrieve password details, please go to: [http://ees.elsevier.com/cace/automail\\_query.asp](http://ees.elsevier.com/cace/automail_query.asp)

Thank you for submitting your work to this journal.

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Kind regards,

Administrative Support Agent

Administrative Support Agent [16-Mar-11]

Computers & Chemical Engineering

<https://mail.google.com/mail/u/0/?ui=2&ik=0d436941d&view=pt&q=computer%20and%20chemical%20engineering&q=true&search=query&th=159e315...> 1/1



## Evaluation of the thermodynamic consistency of experimental VLE and VLLE data of multicomponent systems

**Luís Fernández, Juan Ortega**

*Grupo de Ingeniería Térmica, 35071-Parque Científico-Tecnológico.  
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Canary Islands, Spain*

**Jaime Wisniak**

*Department of Chemical Engineering, Ben-Gurion, University of the Negev,  
Beer-Sheva 84105, Israel*

### Abstract

There are few published studies focused on analyzing the data quality of multicomponent systems. This work presents a rigorous method to analyze the thermodynamic consistency of VLE and VLLE data of multicomponent systems, as an extension of a method proposed for binary solutions in a previous study (Fernández, L., Ortega, J., Wisniak, J. 2017. *AIChE J. Unpublished results*). This method can be applied to systems with any number of components. The method or proposed test verifies the coherence between the Gibbs-Duhem equation and experimental data, using the same number of equations as degrees of freedom of the system. Resolution is achieved by means of two methods called the *integral-form* and *differential-form*, and for each of these, characteristic parameters that qualify the quality of the data are generated. For the *integral-form*, an expression is obtained by integrating the Gibbs-Duhem equation between data pairs generating  $\delta\psi$  residuals. The *integral-form* of the test is established to verify the consistency when the value of these residuals is lower than the maximum value, calculated as  $\varepsilon_{\psi}^M = \kappa_{\psi} \varepsilon_{\psi}^{M,0}$ , where  $\varepsilon_{\psi}^{M,0}$  is the error associated with  $\psi$  at each point and  $\kappa_{\psi} = 5$ . Independently of the system,  $\varepsilon_{\psi}^M \leq 4$ . The *differential-form* of the test is obtained by verifying each partial derivative of  $\psi$  and can be used to verify the coherence between the compositions of each component in all the phases by the residual  $\delta\zeta_i$ . Analogously, the maximum values of these residuals is established by  $\varepsilon_{\zeta_i}^M = \kappa_{\zeta_i} \varepsilon_{\zeta_i}^{M,0}$ , where, once again,  $\varepsilon_{\zeta_i}^{M,0}$  is the maximum permissible error and  $\kappa_{\zeta_i} = 5$ . In all cases, the maximum value for  $\varepsilon_{\zeta_i}^{M,0}$  is  $\varepsilon_{\zeta_i}^M \leq 0.1[\max(\zeta_i) - \min(\zeta_i)]$ . The numerical values are established after applying the method to several systems generated artificially to which errors (of different nature) had been induced in the characteristic variables of VLE and VLLE. The test produced was applied to a set of real systems, 50 ternaries and 2 quaternaries, verifying the quality of the data in relation to the degree of consistency/inconsistency offered by the parameters defined for the method. The

behavior of the test is compared with the Wisniak-Tamir method used to date for multicomponent systems. In summary, the proposed test is shown to be a useful tool to assess the quality of VLE and VLLE data, and is recommendable for analysis of the consistency of multicomponent systems.

**Keywords:** Consistency-test; VLE; VLLE; Modeling; Multicomponent

## 1. Introduction

One of the challenges of practical laboratory work is to ensure the quality of the data. Wherever possible, procedures should be used in which the experimental data can be objectively and rigorously assessed. In the area of thermodynamics of solutions and, more specifically, those related to phase equilibria, in which experiments are carried out in over dimensioned procedures (measuring more variables than degrees of freedom), the results are validated with the so-called *thermodynamic consistency test*. In a previous work (Fernandez et al. 2017), a procedure was established to evaluate the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium (VLE) and liquid-liquid equilibrium (VLLE) data for binary systems, using relationships between the canonical variables ( $p, T, x, y$ ) of the systems studied. The value of the method was tested on an extensive database demonstrating, among other aspects, its rigor at evaluating the consistency of data and a satisfactory reliability.

The processes carried out in the chemical industry rarely use binary or even tertiary systems. Most are designed for systems with  $n$ -components ( $n > 3$ ), and in these cases they must be previously tested in the laboratory. Although many different methods have been proposed (Herington, 1951; Van Ness et al., 1973; Fredenslund et al. 1977; Wisniak, 1993a; Kojima et al., 1990; Van Ness, 1995) for the analysis of VLE data for binary systems (some with a very weak scientific basis), very few of these are applicable to multicomponent systems.

We, therefore, consider that the proposed method (Fernandez et al. 2017) (which has a stronger scientific basis) for binaries should be extended to more complex cases with a greater number of components, as it is essential to make available procedures capable of rigorously verifying the quality of data, or their degree of thermodynamic inconsistency. Some of the tests used in binary systems can be extended to multicomponent systems, such as that of Fredenslund (Fredenslund et al. 1977), Wisniak (Wisniak, 1993a), and Van Ness (Van Ness et al., 1973; Van Ness 1995). Nonetheless, researchers (Li and Lu, 1959; McDermott and Ellis, 1965) who have attempted thermodynamic verification of the equilibrium data of systems with any number of components include McDermott and Ellis (McDermott and Ellis, 1965) based on the test proposed by Li and Lu, (Li and Lu, 1959) although the one most used to date is that of Wisniak and Tamir (Wisniak and Tamir, 1987) (Appendix A). There is justification to develop new methods to evaluate the thermodynamic consistency of

VLE and VLLE data in multicomponent systems (Wisniak et al., 1997a). On the one hand, these methods were used more than thirty years ago and, on the second hand the emergence of new techniques in both experimentation and computational processes has resulted in significant improvements to these procedures. Thus, the method of McDermott-Ellis (McDermott and Ellis, 1965) contains assumptions that introduce significant errors; for example, use of the trapezoidal rule to solve the integral of the Gibbs-Duhem equation and the assumption that the data are isobaric and isothermal in all cases, among others. None of the tests mentioned provide information about the case of the inconsistency except for the method of Van Ness, although this is limited to analyzing the relationship of two of the independent variables. Neither do the cited procedures mention whether the same method is used for subsequent calculations, which would increase the risk of errors (of a thermodynamic nature) in the calculations.

The new formulation of this proposal describes different ways to verify the values of the isothermal (iso- $T$ ) or isobaric (iso- $p$ ) variables involved in the system. It sets out the mathematical-thermodynamic development, with applications to ternary and quaternary systems, iso- $T$  or iso- $p$ , extendible to cases with a greater number of components, defining  $n$  equations (coinciding with the number of components for VLE, and  $n-1$  for VLLE) in each case. To quantify the parameters that will define the consistency, the method is applied to several systems for which the data are artificially generated, analyzing the repercussion of the symptoms of inconsistency on the parameters defined. Information in the current literature on systems with  $n > 3$  is scanty, so a database of mainly ternary systems and two quaternaries has been used, analyzing the different results with the new method and comparing them with those obtained by the Wisniak-Tamir method, Wisniak and Tamir, 1987.

## 2. Thermodynamic-mathematical procedure

To characterize VLE and VLLE, it is necessary to calculate the activity coefficients  $\gamma_i$  of specie  $i$  in a solution of  $n$ -components, which is done by:

$$\ln \gamma_i = \ln \left( \frac{y_i p}{x_i p_i^0} \right) + \ln \Phi_i \quad (1)$$

where  $y_i$ ,  $x_i$  and  $p$ , are, respectively, the compositions of  $i$  in each of the phase equilibrium and for each system pressure,  $p_i^0$  is the vapor pressure of compound  $i$  at the equilibrium temperature. The correction factor of the vapor phase  $\Phi_i = \Phi(p, T, y_1, y_2, \dots, y_{n-1})$  was calculated as shown in Appendix B. The differential of Eq. 1 gives:

$$\frac{d\gamma_i}{\gamma_i} = \frac{dy_i}{y_i} + \frac{dp}{p} - \frac{dx_i}{x_i} - \frac{dT}{p_i^0} \left( \frac{dp_i^0}{dT} \right) + \frac{1}{\Phi_i} \left[ \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial T} \right)_{p, y_i} dT + \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial p} \right)_{T, y_i} dp + \sum_{j=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j} \right)_{T, p, y_{ij}} dy_j \right] \quad (2)$$

Replacing Eq 2 to the first element of the general Gibbs-Duhem equation,



$$\sum_{i=1}^n x_i d \ln \gamma_i = \frac{v^E}{RT} dp - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (3)$$

gives a generic expression that can be used to evaluate the thermodynamic consistency of an  $n$ -multicomponent system,

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{n-1} \left[ \left( \frac{x_i}{y_i} - \frac{x_n}{y_n} \right) + \sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial \ln \Phi_j}{\partial y_i} \right)_{T,p} \right] dy_i = \\ & = - \left[ 1 - \frac{pv^E}{RT} + p \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial p} \right)_{y,T} \right] \frac{dp}{p} - \left[ \frac{h^E}{RT^2} - \sum_{i=1}^n x_i \frac{d \ln p_i^0}{dT} + \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial T} \right)_{y,p} \right] dT \end{aligned} \quad (4)$$

The results of the partial derivatives of  $\Phi_i$  that appear in Eq. 4 are compiled in Appendix B. Since the experimental data in cases of VLE and VLLE are obtained in isobaric (*iso-p*) or isothermal conditions (*iso-T*), the first or the second summands of the right hand side of Eq. 4 can be omitted. To simplify this last equation we define an auxiliary variable, of  $\psi=p$  (for the case of *iso-T*) or  $\psi=T$  (for *iso-p*), the differential of which gives two summands which contain the corresponding ones of Eq. 4, yielding:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left[ \frac{x_i}{y_i} - \frac{x_n}{y_n} + \sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial \ln \Phi_j}{\partial y_i} \right)_{T,p} \right] dy_i = \phi_\psi d\psi \quad (5)$$

where  $\phi_\psi$  is a function which, depending on the type of study carried out, *iso-T* or *iso-p*, adopts one of the following formulations:

$$\phi_p = - \left[ \frac{1}{p} - \frac{v^E}{RT} + \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial p} \right)_{T,y_i} \right] \quad \phi_T = - \frac{h^E}{RT^2} + \sum_{i=1}^n x_i \frac{d \ln p_i^0}{dT} - \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial T} \right)_{p,y_i} \quad (6)$$

Equations 6 can be used to analyze series of *iso-T* or *iso-p* data, respectively. Since an  $n$ -multicomponent system in VLE has  $n$  degrees of freedom, assuming that  $p$  or  $T$  remain constant, the system will have  $n-1$  degrees of freedom, associated with the  $n-1$  independent compositions. The dew point region (saturated vapor points), is a region of the  $\mathcal{R}^{n-1}$ -dimensional space, in other words, for an *iso-T* equilibrium,  $p=f(y_1, y_2, \dots, y_{n-1})$ , and for an *iso-p*,  $T=f(y_1, y_2, \dots, y_{n-1})$ . Hence, the generic variable  $\psi$  defined previously now becomes:  $\psi=f(y_1, y_2, \dots, y_{n-1})$ , for which the mathematical differential is:

$$d\psi = \sum_{i=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \psi}{\partial y_i} \right)_{p,T,y_j} dy_i \quad \forall i,j \in \{1, 2, \dots, n-1\} \quad i \neq j \quad (7)$$

Drawing an analogy between Eqs. 5 and 7 yields the corresponding expressions for the partial derivatives of  $\psi$ . Equation 5 can be rewritten as

$$\varphi_{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial y_i} - \sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial \ln \Phi_j}{\partial y_i} \right)_{T,p} = \frac{x_i}{y_i} - \frac{x_n}{y_n} \quad (8)$$

The element on the right of this expression only contains experimental variables ( $x_i, y_i$ ) obtained at  $p$  and  $T$ . However, the element on the left can be calculated by a suitable modeling (see **section 3**), and the numerical differentiation method described in Appendix C. Hence, Eq. 8 corresponds to a *test of thermodynamic consistency* and proceeds, therefore, to evaluate both terms separately:

$$\zeta_{i,\text{exp}} = \frac{x_i}{y_i} - \frac{x_n}{y_n} \quad \text{and} \quad \zeta_{i,\text{cal}} = \varphi_{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial y_i} - \sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial \ln \Phi_j}{\partial y_i} \right)_{T,p} \quad (9)$$

In other words, the difference between both quantities constitutes a criterion to verify the coherence between the compositions of the liquid and vapor phases (component by component) and for the “ $m$ ” experimental points of a given system. The adaptation of Eq. 9 to a binary system produces an equation that has already been introduced in a previous study (Fernandez et al. 2017). Hence, the following difference is proposed:

$$\delta \zeta_{ij} = \zeta_{i,j,\text{exp}} - \zeta_{i,j,\text{cal}} \quad \text{where } i=1,2, \dots, n-1; \quad \text{and } j=1,2, \dots, m \quad (10)$$

The values obtained of parameter  $\delta \zeta_{ij}$  for a system depend on: (a), the capacity of the models used to reproduce the data; (b), the accuracy in calculating the partial derivative if this is done numerically, and (c), the consistency of the experimental data. Accepting that negligible errors are produced in the method used to calculate the partial derivatives, the values produced by Eq. 9 reflect a measure of the inconsistency of the data. In other words, the thermodynamic consistency is studied by using the  $n-1$  equations generated by the partial derivatives, giving rise to  $n-1$  values of  $\delta \zeta_{ij}$  (as in the previous work<sup>1</sup>) and is called the “*differential-form*” of the test, as it entails verification of the Gibbs-Duhem differential equation.

Nonetheless, the thermodynamic consistency of a set of data from  $n$  independent tests must be carried out, numbering as the number of degrees of freedom for the VLE or VLLE. This is because consistency can affect, in an isolated manner, one of the independent variables and none of the others. For example, an *iso-p* VLE system can present incorrect measurements of  $T$  although they can be coherent with the compositions of  $x_i$  and  $y_i$ . In these cases, the *differential-form* of the test does not reveal the problem of inconsistency as this resides in the relationship of  $T=T(x_i, y_i)$  and not in that of  $y_i=f(x_i)$ . The equation required to complete the  $n$  equations is obtained by numerically integrating Eq. 5. Since a considerable computational effort is required to execute this integration over the entire space  $\mathfrak{R}^{n-1}$  in which function  $\psi=f(x_1, \dots, x_{n-1})$  is valid, the simplified procedure described below is proposed.

The integration procedure is able to calculate  $\psi$  at experimental values of the composition, included in the matrix

$$[m \text{ experimental points} \times (n-1) \text{ independent compositions}] = \begin{pmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{n-1,1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{1,m} & \cdots & x_{n-1,m} \end{pmatrix} \quad (11)$$

The integration is carried out using Euler's method, tracing straight lines between pairs of compositions, obtaining values of  $d\psi$  and hence  $\psi$ , in each integration step. The limits of integration are the composition of the pure compounds. Starting with a pure compound,  $x_{i,0}=1$ , and directing the integration towards the first experimental point, with coordinates  $\{x_{1,1}, \dots, x_{n-1,1}\}$ , the increment in composition of component 1 is fixed at  $dx_1=0.0001$  and the rest of the  $n-2$  composition differentials are calculated proportional to this, where:

$$dx_i = \frac{(x_{i,j+1} - x_{i,j})}{(x_{1,j+1} - x_{1,j})} dx_1 \quad (12)$$

From the set of  $dx_i$ , the  $dy_i$  values can then be obtained, that are afterwards used to obtain all the values of  $d\psi$  by resolving Eq. 5. Obtaining the differentials, the values of all the variables are updated for the next integration step, making:  $x_i = x_i + dx_i$ ,  $\psi = \psi + d\psi$ . The integration continues step-by-step, maintaining the  $dx_i$  until point 1 is reached. At this point, the composition differentials are modified to guide them towards point 2, and so on, until the next pure product is reached. Figure 1 includes a schematic explanation of the consistency test, which showing the details of each step of the process. To reduce the error associated with the integration, the shortest path is chosen by: (a) carefully selecting the initial and final points, and (b) ordering the series of experimental data appropriately. Appendix D describes in detail the procedure followed to distribute the points efficiently, minimizing the distance travelled during the calculation procedure.

FIGURE 1

The difference between the experimental and the calculated values of  $\psi$  is a measure of the relationship between the compositions and the intensive variable ( $p$  o  $T$ ):

$$\delta\psi_j = \psi_{j,\text{exp}} - \psi_{j,\text{cal}} \quad (13)$$

The values obtained here depend on several factors such as: the error associated with the integration, the capacity of the model and the inconsistency inherent to the system itself. Since, as mentioned, the method used minimizes the error of the integration, the



differences that arise from Eq. 13 should be mainly caused by the other two factors, although it is not easy to distinguish between them since the inconsistency can, also, be affected by modeling errors.

In summary, similarly to the method set out for binaries in a previous work (Fernandez et al. 2017), the procedure to verify the consistency of the VLE data resolves Eq. 3 in two different ways: the *integral-form* and the *differential-form*. The former generates a single thermodynamic relationship, while the second produces  $(n-1)$  independent equations. The practical application of this procedure requires tolerance values for the errors of  $\delta\zeta_{ij}$  and  $\delta\psi_j$  that can be used to assess the quality of the data. Taking  $\hat{\varepsilon}_K$  (defined in Appendix E) as the maximum permissible value for function K, parameters to establish the consistency/inconsistency of data can be defined as:

$$\hat{\zeta}_{ij} = \varepsilon_{\zeta_{ij}}^M - |\delta\zeta_{ij}| \quad \hat{\psi}_j = \varepsilon_{\psi_j}^M - |\delta\psi_j| \quad (14)$$

Establishing that when  $\hat{\zeta}_{ij}$  and  $\hat{\psi}$  are positive, the point evaluated is acceptable, but if they are negative it should be rejected. In other words, the parameters of Eq. 14 constitute a point-to-point method to evaluate the data quality. Similarly, criteria of global consistency are established using the mean value in relation to all the points for each of the quantities defined by Eqs. 14, giving:

$$\bar{\delta\zeta}_i = \sum_{j=1}^m \hat{\zeta}_{ij} / m \quad \bar{\delta\psi} = \sum_{j=1}^m \hat{\psi}_j / m \quad (15)$$

A practical example on the use of this new consistency test is shown in Appendix F.

### 3. Modeling of the thermodynamic quantities of multicomponent solutions

The calculation procedure described in the previous section requires a model for the activity coefficients of the solution studied, which must represent experimental values to a high degree. In a previous work<sup>1</sup> it was shown how the quality of fit affects the test results, so it is very important to choose the correct model. The models usually used by researchers in this field (Wilson et al. 1964; Renon and Prausnitz, 1968; Abrams and Prausnitz, 1975) are well-known and any of them can be used, providing a certain guarantee for the researcher, since the accuracy of the correlation methods used has recently been improved. The applicability of the different models can be studied by means of Gibbs function  $g^E$ , but as this is well-known we do not give a detailed account here. However, the extension of these models to multicomponent systems is of interest, and can be done by extending the corresponding expressions for  $g^E$  by the series of terms included in the following equation.

$$g^E = \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k>j}^N g_{jk}^E + \sum_{j=1}^{N-2} \sum_{k>j}^{N-1} \sum_{l>k}^N g_{jkl}^E + \sum_{j=1}^{N-3} \sum_{k>j}^{N-2} \sum_{l>k}^{N-1} \sum_{m>l}^N g_{jklm}^E + \dots \quad (16)$$

According to this, a desirable solution would be to truncate the series to only the first summand, in other words, to calculate the VLE of multicomponent systems from data generated by binary subsystems. However, knowledge of binaries alone is not sufficient to characterize a multicomponent system. The opposite task, in other words, evaluating the parameters of binaries from data obtained from a multicomponent system (provided these are very accurate) is not common and is more difficult to do. (McDermott and Ellis 1965). Bearing in mind the importance of this proposal, the next section gives instructions for the methodology to be used with our own modeling procedure (Ortega et al., 2010; Perez et al. 2012; Fernandez et al. 2010; Espiau, et al. 2010; Fernández et al. 2013) which, in addition to achieving reliable correlations, has a theoretical basis which is developed briefly here and will be the focus of future research. In the methodology of the proposed test, this model is used with excellent results for the objective of this work. This model undertakes, as a biunivocal relationship, to assign the molecular interactions among the  $n$ -components of a solution to the excess quantities of the thermodynamic properties. Each of the components “actively” participates in generating these quantities with a quota that depends on their molecular form and nature. Normalization of this participation (i.e.:  $\nu_i$ ) gives rise to an *effective fraction*.

$$z_i = \nu_i x_i / \sum_{j=1}^n \nu_j x_j \text{ satisfying: } \forall i=1,2,\dots,n, \sum z_i=1. \quad (17)$$

which, as can be observed, is a function of the composition of compound  $i$  in the solution; in other words, of the amount of substance present. Equation 17 can be written as follows:

$$z_i = \frac{k^{ii} x_i}{x_i + \sum_{j=2}^n k^{ij} x_j} \quad (18)$$

being  $k^{ij}$  a characteristic parameter for each pair of compounds  $i$ - $j$  (hence  $k^{ii}=k^{jj}=1$ ). These parameters are functions of the temperature and pressure, although experience<sup>21</sup> reveals these variations to be minimum, so for purposes of simplification they are omitted in this work. A generic function of the model is proposed to study the mixing properties of  $n$ -components with a maximum order of interaction  $N$ . Excess Gibbs function takes the form:

$$g_{n,N}^E = \sum_{p=2}^N \left[ \sum_{i_1 i_2 \dots i_p \in RC^*(n,p)} a_{i_1 i_2 \dots i_p} z_{i_1} z_{i_2} \dots z_{i_p} \right] \quad (19)$$

where:  $RC^*(n,p)=RC(n,p)-n$  and  $RC(n,p)$  corresponds to the number of combinations

with repetition of  $n$  possible elements with interactions of the order  $p \leq N$ ; from the previous expression the  $n$ th number of components is omitted from a solution so as not to consider the interactions between a component and itself. The  $a_{i_1 i_2 \dots i_p}$  are the *particular influence coefficients* of the combination under consideration in the excess property. When developing Eq. 19, established for an  $n$ -multicomponent system, a more suitable formulation is produced for the analysis of particular interactions, as follows:

$$g_{n,N}^E = \sum_{i_1 i_2 \dots i_{n-1} \in C(n,n-1)} g_{n-1,N}^{E(i_1 i_2 \dots i_{n-1})} + Z_n \cdot P_N \quad (20)$$

The first term of the summand on the right of the equation represents the partial contributions to the total quantity of  $g_{n,N}^E$  due to the interaction of  $(n-1)$  components between the different species  $i_1, i_2, \dots, i_{n-1}$ . Each of these particular excess functions can be suitably reduced until those corresponding to binary interactions are obtained. The term  $Z_n \cdot P_N$  represents the multiple product of  $(z_1 z_2 \dots z_n)$  and a polynomial the degree of which depends on  $N$ . In other words, taking into account Eq. 18, we obtain:

$$Z_n = z_1 z_2 \dots z_n = T_n = \frac{\prod_{i=2}^n k^{ij} \prod_{i=1}^n x_i}{\left[ x_1 + \sum_{j=2}^n k^{ij} x_j \right]^n}, \quad P_N = \sum_{j=0}^N P_j z_n^j \quad (21)$$

For ternary solutions, the ones most frequently considered here, Eq. 20 can be written as:

$$g_{3,4}^E = g_{2,4}^{E(1-2)} + g_{2,4}^{E(1-3)} + g_{2,4}^{E(2-3)} + z_1 z_2 z_3 (C_0 + C_1 z_1 + C_2 z_2) \quad (22)$$

where the  $g_{2,4}^{E(i-j)}$  terms are the particular contributions of Gibbs function of binary system  $i$ - $j$  with maximum interactions of  $N=4$ , and the final summand corresponds to the value of the ternary interaction, resulting from the simultaneous presence of the three components of the study solution at specific values of  $(x_1, x_2, T, p)$ . Equation 22 is important because it requires the participation of the contributions of the possible binaries of the three compounds, determined by

$$g^{E(i-j)} = z_i z_j \sum_{k=0}^{N-2} g_k^{(i-j)} z_i^k \quad (23)$$

where the additional term, owing to the presence of all the compounds in the solution, is not shown. Depending on the requirements for Eq. 23, a dependency of the  $g_k^{(i-j)}$  coefficients on pressure and temperature can be established, resulting in a linear combination of the *influence coefficients*. In fact, the functional  $g_k^{(i-j)} = f(p, T)$  is one of the objectives of research into the model which, as mentioned previously, is not considered in this work. It is worth mentioning, however, that a polynomial dependence



on both variables is assumed (Espiau et al. 2010) given by:

$$g_k^{(i-j)} = g_{k,0}^{(i-j)} + g_{k,1}^{(i-j)} p^2 + g_{k,2}^{(i-j)} pT + g_{k,3}^{(i-j)} / T + g_{k,4}^{(i-j)} T^2 \quad (24)$$

which gives excellent results in the representation of the different properties of a given system. For the parameters of the ternary term,  $C_i$ , the following expression is defined:

$$C_i = C_{i,0} + C_{i,1}T \quad (25)$$

From the equation established for Gibbs function, activity coefficients are obtained for the components of the multicomponent system by,

$$RT \ln \gamma_i = g^E + \left( \frac{\partial g^E}{\partial x_i} \right)_{x_{k \neq i}, p, T} - \sum_{j=1}^n x_j \left( \frac{\partial g^E}{\partial x_j} \right)_{x_{k \neq j}, p, T} \quad (26)$$

The model of Eqs. 19-25 is used to correlate characteristic values of phase equilibria and other thermodynamic quantities for which accurate experimental data can be obtained, such as the  $h^E$  and  $v^E$ . A suitable derivation of the expression of Gibbs function produces for these quantities the expressions:

$$h^{E(i-j)} = g^{E(i-j)} - T \left( \frac{\partial g^{E(i-j)}}{\partial T} \right)_{p,x}; \quad v^{E(i-j)} = \left( \frac{\partial g^{E(i-j)}}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (27)$$

In this way, it is possible to perform a multiproperty correlation, generating a single model to represent the quantities of the same system. It is necessary to evaluate the properties presented in Eq 27 to completely solve the Gibbs-Duhem equation, Eq. 3, and the model facilitates this calculation in VLE and VLLE, because in these states it is not practical or safe to obtain measurements of  $h^E$  and/or  $v^E$ . The development of a multiproperty model improves the quality of the extrapolated values of these excess properties, as it manages to represent the surface  $g^E(x,p,T)$ . We must, therefore, optimize a thermodynamic-mathematical model for Eq. 19 or 20.

**Correlation of binary systems constituting the ternary one:** The  $g_{k,l}^{(i-j)}$  coefficients of each of the three binaries of Eq. 22 are obtained separately. To do this a multiobjective optimization procedure is carried out to minimize the function:

$$OF_{ij} = c_g s(g^E) + c_{\gamma_i} s(\gamma_i) + c_{\gamma_j} s(\gamma_j) + c_h s(h^E) + c_v s(v^E) \quad (28)$$

where  $s(w)$  is the standard deviation of the property “w” given by:

$$s(w) = \left[ \left( \sum_{i=1}^m (w_{i,\text{exp}} - w_{i,\text{cal}})^2 / m \right) \right]^{1/2} \quad (29)$$

and  $c_w$  are the weighting coefficients, the values of which are modified during the fitting in order to guide the final result towards the most appropriate of the possible optima, delimited by the *Pareto front*. To obtain the model parameters, a combined procedure was used, (genetic algorithm+SIMPLEX. Deb, 2001), which produces acceptable results. Nonetheless, to apply the method correctly several points must be first addressed to achieve an optimum correlation procedure. For parameter  $k^{ij}$  it is important to bear in mind that to use Eq. 18 it must first be verified that  $k^{13} = k^{12}k^{23}$  for the three binaries, which is achieved by arbitrarily fixing the value of  $k^{ij}$  for one of the binaries before beginning correlation of the i-j system. In addition to this, several considerations must be taken into account concerning the thermodynamic quantities used in the procedure, which are described in detail below.

(a) Both activity coefficients  $\gamma_i$ , are important so they are considered to have the same weight,  $c_{\gamma_i}$ . This is not recommended in particular cases such as when there are important differences between them, or with composition intervals with few data.

(b) The use of  $g^E$  and  $\gamma_i, \gamma_j$  as independent terms in Eq. 28 is inappropriate, and could even have a negative effect when an objective evaluation is done of the thermodynamic consistency (Van Ness, 1995). Contrary to the opinion of Van Ness, here the fit of the activity coefficients was prioritized, since this provides more information for the fitting procedure. Hence, the procedure begins with  $c_g=0$ , while those corresponding to  $\gamma_i$ ,  $c_{\gamma_i}=1$ . However, when the optimization procedure leads the model to values of  $g^E$  very different to experimental values, a quantification of the related coefficient is introduced. This is a symptom of data inconsistency, although it is sometimes only a consequence of the correlation procedure.

(c) The weights of the quantities  $h^E$  and  $v^E$  in the thermodynamic consistency of the equilibrium data are less than that of the  $\gamma_i$ , verifying that  $h^E \approx g^E$ , and, therefore, is barely significant in Eq. 4; the same applies to values of  $pv^E$ . Therefore, the corresponding coefficients “c” of these quantities in Eq. 28, start, respectively, with values of:  $c_h=10^{-4}$  and  $c_v=10^3$ , gradually increasing if acceptable correlations are obtained.

**Correlation of the ternary systems:** The ternary contribution in Eq. 22 is characterized by parameters,  $C_{k,l}$ , which are obtained by minimizing an objective function similar to Eq. 28, in other words:

$$OF_{123} = c_g s(g_{123}^E) + c_{\gamma_1} s(\gamma_1) + c_{\gamma_2} s(\gamma_2) + c_{\gamma_3} s(\gamma_3) + c_h s(h_{123}^E) \quad (30)$$

Here the term corresponding to the third activity coefficient has been added and the excess volume has been eliminated, since the model lacks ternary temperature-dependent parameters for this quantity. There are few data in the literature of  $h_{123}^E$  for ternary solutions, so the corresponding term can be ignored and, in these cases, it is

recommendable to leave out the  $C_{k,l}$  parameters to avoid *overfitting*. The fit is performed using the same algorithm mentioned before for binary solutions.

### 3.1. Modeling of partially miscible solutions

The correlation procedure for VLLE systems should be modified slightly so that the resulting model obeys the limitations typical of this type of systems. In the experimental data series it is not common to present specific VLLE data, so the model is completed using VLLE measurements from the subcooled region. In these systems, the activity coefficient  $\gamma_i$  cannot be calculated using experimental information alone, which entails an increased computational effort combined with the multiobjective procedure mentioned in the previous section. In a previous work, (Fernandez et al. 2013) a looser approach to the problem was proposed, consisting in estimating the values of excess Gibbs function in LLE,  $g_{LLE}^E$ , (or by defect, the corresponding activity coefficients  $\gamma_{i,LLE}$ ) and including these in the objective functions, Eq. 28 and/or Eq. 30. The procedure for these cases is developed in Appendix G.

## 4. Application of the method to artificially-generated systems

To analyze the utility of the method/test described in **section 2**, it is recommendable to first observe the results this produces in a data series for which the error is previously known; in this way, indices can be defined for the validation of VLE/VLLE data. To do this, a series of ternary systems are generated artificially (see Appendix H), inducing known errors (random or systematic) in one of the variables that characterize them. These data series are analyzed with the test proposed in this work and with the Wisniak-Tamir test (Wisniak and Tamir, 1987). Results obtained are discussed below.

### 4.1. The effect of temperature on thermodynamic consistency

Temperature measurements can be an important source of systematic error in phase equilibria experimentation due to: inadequate calibration of the apparatus, the presence of impurities in the compounds, false equilibria, among other reasons. The commonest random errors, however, are caused by incorrect operation of the experimental system used. Moreover, in both cases one must take into account inevitable errors associated with the precision or errors of the instruments used.

To verify the reaction of the consistency test to temperature errors, disturbances are generated that include systematic errors of the type:  $T+\varepsilon(T)$ , or random errors such as:  $T\pm\eta\varepsilon(T)$ , where  $\eta\in[0,1]$  a randomly generated number for synthetic data series. In both cases, the values of  $\varepsilon(T)$  oscillate between 0 and 5 K. Figure 2 shows the evolution of the test parameters,  $\bar{\delta}\zeta_1$  and  $\bar{\delta}\psi$ , defined in Eqs. 15, for the different values of  $\varepsilon(T)$ . The parameter  $\bar{\delta}\zeta_1\approx\bar{\delta}\zeta_2$ , so in these cases their representation does not contribute any additional information. Figure 2a shows that the systematic errors have a negligible



influence on the parameter  $\bar{\delta}\psi$ . This is because the model of the activity coefficients can adapt quite easily to a regular disturbance of the values of the activity coefficients. Nonetheless, the parameter  $\bar{\delta}\zeta_1$  (Figure 2b) is altered because of a change in the composition of the vapor phase caused by a rise in temperature. The error limit of the parameter indicates that the maximum permissible error is more than 2 K for iso- $T$  cases and almost 3.5 K for iso- $p$  cases. The Wisniak-Tamir test does not pick up this systematic error, finding systems with errors greater than 5 K to be consistent.

FIGURE 2

On the other hand, the introduction of a random error produces completely different results in the consistency test. In this case, the parameter  $\bar{\delta}\psi$  reacts very quickly, indicating inconsistency in both systems with  $\varepsilon(T) > 0.7$  K. By contrast,  $\bar{\delta}\zeta_1$  evolves more slowly because these temperature differences do not significantly alter the vapor composition at equilibrium. The Wisniak-Tamir test positively evaluates all systems with systematic errors in the temperature of the order  $\varepsilon(T) \in [0, 5]$  K (in both cases iso- $p$  and the iso- $T$ ) validating all the data. For the random errors, this test is also much more permissive than the one proposed, validating more than half of the data in systems with errors greater than 4 K. The rejection index of the case with higher values (iso- $p$ ) is shown in Figure S1a.

#### 4.2 Effect of pressure on thermodynamic consistency.

The pressure measurements present systematic errors similar to the temperature measurements, such as: the presence of impurities, deficient calibration of the apparatus or malfunctioning equipment, among others. In these cases, the installation is pneumatic preventing the pressure transducer from coming into direct contact with the chemical compounds of the study fluid. This makes it impossible to obtain real pressure values for the equilibrium state, creating an inevitable systematic error, although this can be minimized. The random errors in the pressure measurements are associated with malfunctioning apparatus.

The influence of pressure errors on the test verification is evaluated by analyzing the synthetic systems generated, to which a systematic  $p + \varepsilon(p)$ , or random  $p \pm \eta\varepsilon(p)$  disturbance has been induced. In both cases, the values of  $\varepsilon(p)$  oscillate between 0 and 5 kPa, the significance of  $\eta$  and  $T$  are the same, see **section 4.1**, and the systematic errors in  $p$  are also similar. Figure 3 shows that for the case iso- $p$ , the error is minimum and does not show inconsistency for either of the two types of test used. Much greater errors are required,  $\varepsilon(p) > 14$  kPa to obtain a negative result. The parameter  $\bar{\delta}\psi$  in the case of iso- $T$  reacts sufficiently to reject the systems data with  $\varepsilon(p) > 3.5$ . Nonetheless, the differential test detects the inconsistency earlier (Figure 3b), for values of  $\varepsilon(p) > 3$ . As for temperature, the systematic errors in pressure are not detected by the Wisniak-Tamir

test in spite of errors being generated in  $p$ . The random errors have a significant effect on  $\bar{\delta}\psi$ , warning of the inconsistency of the system when  $\varepsilon(p) > 2$  (*iso-p* case) or when  $\varepsilon(p) > 0.5$  (*iso-T* case). As with temperature, the Wisniak-Tamir test does not detect systematic errors on pressure.

On the contrary, if the error is introduced (quantitatively similar) but random instead of systematic, a reject in the experimental information is produced. However, even so, the rejected rate is less than 20% with hardly acceptable errors ( $> 5$  kPa). Figure S1b shows the example for the *iso-p* case.

FIGURE 3

#### 4.3. Errors in the determination of compositions. Effects on the test

The phase compositions are the most sensitive variables to evaluate in order to obtain a complete characterization of the equilibria, especially for multicomponent systems for which a large number of variables must be measured. The problem with these measurements arises from the need to handle the samples and, also, because they are determined using external instruments to the equilibrium system. There is, therefore, a random source of error, associated with the sampling, and the measurements made in other conditions of  $p$  and  $T$ , different to those of the equilibrium, in an apparatus for which the uncertainty must be taken into account. The most important systematic errors are caused by inadequate calibration of the apparatus and/or deficiencies in the calibration curves. These errors affect equally the measurements of the  $n$  compositions of the system, which constitute  $2(n-1)$  independent variables. In **section 4.4** another source of error is studied that independently affects the composition of each phase.

The procedure to generate disturbances in the composition (and verify its effects on the test) is explained in detail in Appendix G.1. The systematic errors induced in the composition of one of the components does not produce a rapid response in the test parameters. The response of the two parameters to the *differential-form* of the test is different in this case, with  $\bar{\delta}\zeta_1 \neq \bar{\delta}\zeta_2$ . Now, the consistency limit is defined by  $\bar{\delta}\zeta_2$ , which warns of a failure in the system for  $\varepsilon(x) > 0.4$  in both cases, while the parameter  $\hat{\zeta}_1$  does not become negative, Figure 4a-c. Nonetheless, the response of the test is much quicker than the Wisniak-Tamir method, Figure 4d. The behavior of the parameters is different for the case of random errors, with both  $\bar{\delta}\psi$  and  $\bar{\delta}\zeta_1$ , reaching negative values at around  $\varepsilon(x) = 0.25$ .

FIGURE 4

#### 4.4. Contamination of phases. Effects on the test

One source of error in VLE experimentation is the functioning of the binomial procedure/apparatus-installations, produced by contamination of the liquid sample by the vapor phase, or vice versa. The samples extracted from the equilibrium apparatus are contaminated by the reheating process in the vapor phase or, by the reverse process, condensations with incomplete separation of the phases. Extraction of the samples produces undesired partial evaporations, giving false results for the composition. The incomplete separation of phases results in contamination of the vapor phase, with a similar dragging phenomenon to that found in distillation columns. These examples, and other phenomena (some not identified), are typical of experimentation with phase equilibria, and are considered to be random. On the other hand, inadequate design of the apparatus or installations can give rise to systematic errors.

Appendix G.2 shows the model used to simulate contamination between the phases. Figure 5 shows the effect of evaporation on the liquid samples. For both *forms* of the test, the systematic errors are more important than random ones, and the *differential-form* is more limiting than the *integral-form*. The maximum amount of contamination due to the vapor phase is  $E_v(n/n)=0.18$  and  $E_v(n/n)=0.07$  for *iso-p* VLE and *iso-T* VLE cases, respectively. However, random contamination limits are fixed at  $E_v(n/n)=0.39$  and  $E_v(n/n)=0.18$  for the cases described. The same conclusions can be reached for the errors caused by the dragging of liquid to the vapor phase, Figure 6, although the maximum errors permissible in this case are lower for both systems. The Wisniak-Tamir test shows a low rejecting index, see Figure S1sc, as for the evaporation as for the entrainment of liquid.

FIGURE 5

FIGURE 6

## 5. Application to real systems

This section analyzes the thermodynamic consistency of 50 ternary systems (Acosta et al. 2002; Arce et al. 2005; Asensi et al. 2002; Bernatova et al. 2001; Dominguez et al. 1999; Hwang et al. 2007; Hwang et al. 2009; Gabaldon et al. 2000; Gomis et al. 2014; Gomis et al. 2015; Goral et al. 1992; Goral et al. 1997; Goral et al. 2000; Govindaswamy et al., 1976; Iglesias et al. 1999; Kurihara et al. 1997; Kwak et al. 2007; Li et al., 2013; Lladosa et al. 2006; Lladosa et al. 2008; Lladosa et al. 2010; Marrufo et al. 2012; Mejia et al. 2008a; Munoz et al. 2005; Nielsen and Weber, 1959; Oracz et al. 1995; Pavlivcek et al. 2013; Psutk and Wichterle, 2005; Reich et al. 1999; Segura et al. 2002; Tu et al. 1997a; Tu et al. 1997b; Yuan et al. 1963; Yuan et al. 2013; Wang et al. 2010; Wang et al. 2013; Wei et al. 2010; Wisniak et al. 1993; Wisniak et al. 1997; Wisniak et al. 1998; Zhao et al. 2014) and two quaternary systems, (Koshelkov et al., 1971, Pavlova et al. 1975), for which the extensive information available in the



literature<sup>27-151</sup> (Acosta et al. 2002; Aguilar et al., 2012; Arce et al. 1998; Arce et al. 2005; Artigas et al. 1994; Asensi et al. 2002; Belabbaci et al. 2012a; Belabbaci et al. 2012b; Bernatova et al. 2001; Bhardwaj et al., 1999; Bich et al. 1999; Campbel and Kartzmark, 1973; Chen et al. 1995; Comelli et al., 2002; Comelli et al., 2006; Cripwell et al., 2015; Davis et al., 1995; Didaoui-Nemouchi et al., 2007; Dohnal and Rehak, 2007; Dominguez et al. 1999; Han et al., 2007; Hiaki et al. 1994; Hovorka et al. 2002; Hwang et al. 2007; Hwang et al. 2008; Hwang et al. 2009; Gabaldon et al. 2000; Gomis et al. 2014; Gomis et al. 2015; Gonzalez-Olmos et al., 2007; Gonzalez-Olmos et al., 2010; Goral et al. 1985; Goral et al. 1992; Goral et al. 1997; Goral et al. 2000; Govindaswamy et al., 1976; Gu and Hou, 2000; Guzman et al., 1981; Iglesias et al. 1999; Iliuta and Thyron, 1995; Iliuta et al., 1996; Kammerer and Lichtenthaler, 1998; Katayama, 1999; Kojima et al. 1991; Kurihara et al. 1993; Kurihara et al. 1997; Kurihara et al. 1998; Kurihara et al. 2001; Kwak et al. 2007; Kwaterski et al. 2005; Li et al., 2013; Lladosa et al. 2006; Lladosa et al. 2007; Lladosa et al. 2008a; Lladosa et al. 2008b; Lladosa et al. 2009; Lladosa et al. 2010; Loras et al., 1999a; Loras et al., 1999b; Mann and Shemilt, 1963; Mann et al. 1963; Marrufo et al. 2009; Marrufo et al. 2012; Martinez et al. 2008; Mejia et al. 2008a; Mejia et al. 2008b; Mun and Lee, 1999; Munoz et al. 2005; Nagamachi and Francesconi, 2006; Nagata et al. 1981; Nagata et al. 1984; Nagata et al. 1992; Nagata and Ksiazczak, 1994; Nagata and Tamura, 1983; Nielsen and Weber, 1959; Ochi and Lu, 1977; Oh et al., 2006; Oracz et al. 1995; Orchillés et al., 2008; Orchillés et al., 2010; Pavlivcek et al. 2013; Peng et al. 2001; Pineiro et al., 2001; Pflug et al., 1968; Psutk and Wichterle, 2005; Pope et al. 1967; Radhamma et al., 2008; Ramalho and Ruel, 1968; Reich et al. 1999; Reich et al. 2000; Ridgway and Butler, 1967; Roach and Van Ness, 1984; Rodriguez-Nunez et al. 1985; Romano et al., 2003; Segovia et al. 2009; Segura et al. 2001; Segura et al. 2002; Shen et al., 1992; Singh et al., 1990; Singh et al., 1996; Stokes et al., 1979; Tan et al. 2005; Tu et al. 1997a; Tu et al. 1997b; Yuan et al. 1963; Yuan et al. 2013; Villamanan et al., 1982; Wang et al. 2001; Wang et al. 2004a; Wang et al. 2004b; Wang et al. 2005; Wang et al. 2010; Wang et al. 2013; Wei et al. 2010; Wisniak et al. 1993b; Wisniak et al. 1997b; Wisniak et al. 1997c; Wisniak et al. 1997d; Wisniak et al. 1998; Woycicki, 1975; Zarei, 2006; Zhao et al. 2014; Zhu et al., 1994) was used. This can be done by applying the verification procedure proposed in this work and that of Wisniak-Tamir.<sup>10</sup> The results obtained for this set are compiled in Table 1, and the details of the application for the six systems chosen from the data base are discussed. Note that in the following graphics some data appear with a red-circle, they are considered as pseudo-consistent, see Appendix E.

\* *iso-p* VLE: 1-Hexene(1)+Ethyl-tert-butylether(2)+Heptane(3), by Segura et al., 2002.

This is an example of a ternary with data that have been qualified as thermodynamically consistent. The *iso-p* VLE data for three binary systems have been taken from the literature. (Reich et al., 2000; Segura et al., 2001; Segura et al., 2002).

Published values of  $h^E$  (Segovia et al, 2009; Wang et al., 2004b) for two of the binaries (1+3; 2+3) have been included in the modeling, together with the final results of the proposed test shown in Figure 7, which shows both the *integral-form* and the *differential-form* to be adequate. Figure S2 shows an acceptable fit for the activity coefficients using the model proposed in section 3, and the errors are due to irregular behavior of the activity coefficients  $\gamma_i$  because of their small values. The test parameters are within the maximum limits established. Figure 7 shows that the *integral-form* does not reject any point, while the *differential-form* is only inconsistent at one point. The Wisniak-Tamir test finds all the data to be consistent, Figure 7c.

FIGURE 7

\* *iso-T* VLE+VLLE: Cyclohexane(1)+Methanol(2)+Acetone(3), by Oracz et al., 1995

The fit obtained is shown in Figure S3. This system contains a VLLE region, so the modeling includes binary and ternary LLE data, (Nagata, 1984; Katayama, 1999) as well as the VLE at the same temperature, (Oracz et al., 1995; Goral et al., 1985; Goral et al., 1992) and values of  $h^E$ , (Kurihara et al., 1998; Nagata et al., 1992; Campbel et al., 1973). The model manages to reproduce the thermodynamic behavior of the solution, including the LLE region. The proposed test, for which the results are recorded in Table 1, shows that both the *integral-form* and the *differential-form* declare the experimental data to be consistent, although the former rejects 20% of the data, which is quite a high percentage. This can be observed in Figure 8a, showing the elevated number of error points. Wisniak-Tamir's method does not report these errors, declaring the system data to be consistent.

FIGURE 8

\* *iso-p* VLE: 1-Hexene(1)+Hexane(2)+2-Pentanol(3), by Marrufo et al. 2012.

The data are recorded in Figure S4. Correlation of the activity coefficients of the ternary was carried out by considering the values obtained for the binaries of *iso-p* VLE (Marrufo et al. 2009; Marrufo et al. 2012) and  $h^E$ , (Woycicki, 1975) giving an acceptable quality of fit although several errors were observed and were attributed to  $\gamma_i$  in the experimentation. The method of Wisniak-Tamir rejects a large proportion of the experimental data, indicating that the system is not consistent. Application of the consistency test proposed here produces results (see Table 1 and Figure 9) that find the *differential-form* to be consistent but not the *integral-form*. Nonetheless, the temperature error is relatively small, so the data can be considered to be useful.

FIGURE 9

\* *iso-p* VLE: 2-Ethoxyethanol(1)+Ethylbenzene(2)+Dimethylsulfoxide(3) by Yuan et al. 2013.

The surfaces generated by the model in the data correlation of the ternary are shown in Figure S5. The modeling uses data from binary systems published by the same authors, (Yuan et al. 2013) and the  $h^E$  of the binary Ethylbenzene(2)+Dimethylsulfoxide(3), (Radhamma et al., 2008) as no data are available in the literature for the other two binaries. The combined verification of the quality of data is recorded in Table 1 and Figure 10 shows the results for each point. The parameter of the *integral-form* of the proposed test is both positive and elevated, indicating a good quality in the relationship between temperature and composition; however, the two parameters of the *differential-form* are negative, indicating that the set is not consistent. The cause of these results can be seen by examining Figure S5: the compositions are disperse and are distant from the reference marked by the consistency test. This, together with the results of the test, suggests the origin of the inconsistency to be in the high random error produced in measurement of the compositions. The test by Wisniak-Tamir, see Figure 10c, clearly shows most of the data to be inconsistent, coinciding with the results of the test proposed here.

FIGURE 10

\* *iso-p* VLE: 1-Butanol(1)+Hexane(2)+1-Chlorobutane(3), by Dominguez et al. 1999.

Binary data for the modeling of this system are taken from the literature, (Artigas et al., 1994; Dominguez et al. 1999; Govindaswamy et al., 1976) see Figure S6. In the previous work (Fernandez et al., 2017), the importance of using as consistency parameters as degrees of freedom of the system, was emphasized. In ternary systems this gives rise to a relationship given by the *integral-form* of the test and to two relationships generated by the *differential-form*. The last two examples produced similar results for  $\bar{\delta}\zeta_1$  and  $\bar{\delta}\zeta_2$  although the system chosen here produces different results for these, recorded in Table 1, and the consistency results are shown in Figure 11. Both the value of  $\bar{\delta}\zeta_1$  and that of the *integral-form* of the test indicate that the system is consistent, although the negative value of  $\bar{\delta}\zeta_2$  contradicts this, reporting that the high number of points rejected (Figure 11a,b) reflects the poor quality of the data of this system. Similar conclusions can be drawn after applying the Wisniak-Tamir test.

FIGURE 11

\* *iso-p* VLE: Methanol(1)+Methyl ethanoate(2)+Methyl acrylate(3), by Tu et al., 1997.



As shown in Figure S7, the values appearing in the article are incorrect, revealing values for the vapor phase that remain below the bubble surface, Figure S7b. Table 1 and Figure 12 show the inconsistency of the data presented by these authors, as occurs when applying the two forms of the test (differential and integral) proposed in this work. In this case, the errors can be related to the drafting process of the manuscript, since the activity coefficients calculated in their own calculation process (see Figure S1b) do not coincide with those obtained by the authors. Hence, this system, with serious errors, shows inconsistencies for all the variables. The test of Wisniak-Tamir also shows the data to be inconsistent (88%).

FIGURE 12

\* *iso-p* VLE: Water (1)+Ethanol(2)+1-Propanol(3)+1-Butanol(4), by Khoselkov et al. 1971.

This is an example of a quaternary system formed by a mixture of three alcohols in water. The thermodynamic model required to pass the consistency test is constructed using binary (Kurihara et al., 1993; Orchillés et al., 2008; Lladosa et al., 2008) and ternary (Lladosa et al. 2006; Tan et al. 2005) VLE data, in addition to  $h^E$  (Dohnal and Rehak, 2007; Hovorka et al., 2002; Nagamachi and Francesconi, 2006; Pope, et al. 1967; Ramalho and Ruel, 1968).

The *integral-form* of the test verifies all the experimental data, Figure 13a, reflecting that the relationship between the compositions and temperature has an acceptable consistency. Most of the data also satisfy the three conditions of this *differential-form*, Figure 13b-d, although there are three representative data points that present an important deviation and should, therefore, be removed. Moreover, a small data set, located in the region with similar quantities of each component, systematically fails the differential test. The overall consistency result is positive, so the data series can be considered to be verified by the proposed test. The test of Wisniak-Tamir rejects 50% of the experimental data, owing to the random distribution of error in the activity coefficients, which have a slightly high mean value. However, when applying the proposed test it can be seen that this error does not significantly affect the modeling of the system. From the observations made, one can deduce that the test of Wisniak-Tamir should not be considered as the ultimate tool to verify consistency.

FIGURE 13

\* *iso-p* VLE: Acetone(1)+Chloroform(2)+Methanol(3)+Ethanol(4), by Pavlova et al. 1975.

VLE and  $h^E$  data of binary and ternary systems, required to develop the model, were taken from the literature (Arce et al., 1998; Chen et al., 1995; Hiaki et al., 1994; Iliuta and Thyron, 1995; Kojima et al., 1991; Nagata and Ksiazczak, 1994; Nagata and Tamura, 1983; Nagata et al., 1981; Orchilles et al. 2010; Pflug et al., 1968; Ramalho and Ruel, 1968; Reich et al., 1999; Roach and Van Ness, 1984) VLE data of the primary subsystems were positively verified by the procedure proposed in this work. Results of the consistency test for data of the quaternary system are shown in Figure 14. The *integral-form* of the test rejects more than half the data, indicating the presence of a systematic error, Figure 14a. It is not possible to distinguish whether this error derives from the data or the model used, and in the latter case whether this is due to a mathematical limitation in the correlation procedure, or is a consequence of the incompatibility between subsystems and the main data series. Nonetheless, it is noteworthy that the model used in Figure 14 is the best of several tests that have been developed, with different combinations of the parameters of the subsystems and quaternary terms. In any case, with the integral form of the test the combination of data set+model together can be rejected and should not be used. A similar observation can be made when applying the *differential form* of the test to compound 2, Figure 14c. The *differential form* of the test applied to the other two compounds, Figure 14bc depicts the rejection of four data, while the rest are verified by the test. This can result from a problem determining the ethanol composition, which is the most volatile component of the system. In synthesis, the test does not verify this data series, owing to an important systematic error that is either due to the data themselves, the inconsistency between quaternary data and of the lower order subsystems. In this case, the Wisniak-Tamir test accepts 88% of experimental data, resulting almost inert to the important composition errors revealed by the proposed test.

FIGURE 14

### 5.1. Discussion of the results after application to the set of systems in Table 1

Treatment of the remaining systems in Table 1 (other than the ones mentioned above), was done using data from the literature (Acosta et al. 2002; Aguilar et al., 2012; Arce et al. 1998; Arce et al. 2005; Artigas et al. 1994; Asensi et al. 2002; Belabbaci et al. 2012a; Belabbaci et al. 2012b; Bernatova et al. 2001; Bhardwaj et al., 1999; Bich et al. 1999; Campbel and Kartzmark, 1973; Chen et al. 1995; Comelli et al., 2002; Comelli et al., 2006; Cripwell et al., 2015; Davis et al., 1995; Didaoui-Nemouchi et al., 2007; Dohnal and Rehak, 2007; Dominguez et al. 1999; Han et al., 2007; Hiaki et al. 1994; Hovorka et al. 2002; Hwang et al. 2007; Hwang et al. 2008; Hwang et al. 2009; Gabaldon et al. 2000; Gomis et al. 2014; Gomis et al. 2015; Gonzalez-Olmos et al., 2007; Gonzalez-Olmos et al., 2010; Goral et al. 1985; Goral et al. 1992; Goral et al. 1997; Goral et al. 2000; Govindaswamy et al., 1976; Gu and Hou, 2000; Guzman et al.,

1981; Iglesias et al. 1999; Iliuta and Thyron, 1995; Iliuta et al., 1996; Kammerer and Lichtenthaler, 1998; Katayama, 1999; Kojima et al. 1991; Kurihara et al. 1993; Kurihara et al. 1997; Kurihara et al. 1998; Kurihara et al. 2001; Kwak et al. 2007; Kwaterski et al. 2005; Li et al., 2013; Lladosa et al. 2006; Lladosa et al. 2007; Lladosa et al. 2008a; Lladosa et al. 2008b; Lladosa et al. 2009; Lladosa et al. 2010; Loras et al., 1999a; Loras et al., 1999b; Mann and Shemilt, 1963; Mann et al. 1963; Marrufo et al. 2009; Marrufo et al. 2012; Martinez et al. 2008; Mejia et al. 2008a; Mejia et al. 2008b; Mun and Lee, 1999; Munoz et al. 2005; Nagamachi and Francesconi, 2006; Nagata et al. 1981; Nagata et al. 1984; Nagata et al. 1992; Nagata and Ksiazczak, 1994; Nagata and Tamura, 1983; Nielsen and Weber, 1959; Ochi and Lu, 1977; Oh et al., 2006; Oracz et al. 1995; Orchillés et al., 2008; Orchillés et al., 2010; Pavlivcek et al. 2013; Peng et al. 2001; Pineiro et al., 2001; Pflug et al., 1968; Psutk and Wichterle, 2005; Pope et al. 1967; Radhamma et al., 2008; Ramalho and Ruel, 1968; Reich et al. 1999; Reich et al. 2000; Ridgway and Butler, 1967; Roach and Van Ness, 1984; Rodriguez-Nunez et al. 1985; Romano et al., 2003; Segovia et al. 2009; Segura et al. 2001; Segura et al. 2002; Shen et al., 1992; Singh et al., 1990; Singh et al., 1996; Stokes et al., 1979; Tan et al. 2005; Tu et al. 1997a; Tu et al. 1997b; Yuan et al. 1963; Yuan et al. 2013; Villamanan et al., 1982; Wang et al. 2001; Wang et al. 2004a; Wang et al. 2004b; Wang et al. 2005; Wang et al. 2010; Wang et al. 2013; Wei et al. 2010; Wisniak et al. 1993b; Wisniak et al. 1997b; Wisniak et al. 1997c; Wisniak et al. 1997d; Wisniak et al. 1998; Woycicki, 1975; Zarei, 2006; Zhao et al. 2014; Zhu et al.; 1994) including information about the different properties: VLE,  $h^E$  and  $v^E$ . A total of 26 systems were confirmed to have positive consistency with the proposed method.

Most of the systems qualified as “not consistent” by the proposed method present a rejection index by the Wisniak-Tamir test higher than 30%. On the whole, in these cases it is the *integral-form* and not the *differential-form* of the proposed test that rejects the data set. This probably occurs because of a limited capacity of the Wisniak-Tamir test to reflect the errors in  $\psi$ , especially when these are systematic errors.

## Conclusions

Although the literature specialized in phase equilibria mentions several tests to verify the quality of VLE data in binary solutions, this is not the case for systems with a greater number of components. The method of Wisniak-Tamir is one of the procedures currently in use that can tackle the problem, but there are some limitations associated with its use, such as: (a) insufficient rigor, since in a strict sense the equations are valid for constant  $p$  and  $T$  values, (b) the results vary depending on how the data are organized, although the authors suggest ordering the data by temperature, (c) the verifications are carried out on the activity coefficients and not on the quantities measured, (d) it bears no relationship to the model used to represent the data nor does it enable this model to be evaluated.



This work presents a mathematical–thermodynamic procedure to obtain a more rigorous evaluation of the quality of VLE and VLLE data in multicomponent systems, which is a generalization of a model presented by the authors in a previous work (Fernandez et al. 2017). The method proposed here completely verifies the coherence between the Gibbs-Duhem equation and the data analyzed, studying the same number of inconsistency functions as independent variables (degrees of freedom) that each system has. One of these functions is obtained by integrating the Gibbs-Duhem equation between pairs of points, using a data order that minimizes the integration error. The remaining verification equations result from resolving the differential equation of Gibbs-Duhem, where the partial derivatives are associated with relationships between the compositions of the different components in each phase. Inconsistency functions are formulated point-by-point as residuals between experimental values and those obtained by a suitable model, both for the *integral-form*,  $\delta\psi$ , and the *differential-form*,  $\delta\zeta_{i,j}$ . The mean values of these residuals can, also, formulate parameters of global inconsistency.

This work emphasizes the importance of modeling on characteristic quantities of the equilibria studied. Hence, to perform the calculations of the test a model is used (formulated in **section 3**) which gives excellent results in the correlation of VLE or VLLE data for systems of  $n$  components, while also maintaining coherence with diagrams of the systems with a lower order than  $n$ . Parametrization of the model is achieved by following a rigorous stepwise procedure, correlating first the binaries, followed by the ternaries and so on, until reaching the  $n$ th order system. Each step is resolved using a multiobjective optimization procedure that includes LLE data and mixing properties, in addition to VLE and/or VLLE data. Due to the rigor imposed, a model that is representative of the real data in the study system is required and, ultimately, the proposed test will not only evaluate discrete data but instead all the data available.

To assess the behavior of the method described in **section 2**, faced with different kinds of experimental error, an artificial database was generated of systems in which known qualitative and quantitative errors had been induced. This generated limits for the parameters that define the test. It was established that for both the *integral-form*,  $\varepsilon_{\psi}^M$ , and the *differential-form*  $\varepsilon_{\zeta_i}^M$ , the parameters vary depending on the type of system, so variable limits should be used for each of the inconsistency functions. These limits can, also, be modified by weighting factors, ( $\kappa_{\psi}$  for the *integral-form* and  $\kappa_{\zeta_i}$  for the *differential-form*), recommending a value of 5 for most of the systems. However, the maximum permissible errors must never be higher than 2 for the integral test,  $\varepsilon_{\psi}^M \leq 4$ , and:  $\varepsilon_{\zeta_i}^M \leq 0.1[\max(\zeta_i) - \min(\zeta_i)]$  for the differential test.

The value of the method proposed in this work was demonstrated by applying it to a set of ternary (50) and quaternary systems (4). Analysis of the results obtained shows that the errors in the data series are discovered by the test. Our results were then

compared with those obtained by applying the Wisniak-Tamir test (Wisniak and Tamir, 1987) specifically formulated for multicomponent systems. Although the latter test rejects systems with random errors, it is completely insensitive to systematic errors.

In summary, the proposed test is a useful and rigorous tool to assess phase equilibrium data in multicomponent systems, and can be used alone, without the need for additional assessment procedures. The main strengths and drawbacks of this consistency method are:

1. Verification is done directly on the experimental quantities measured and not on the activity coefficients.
2. The same number of relationships between the variables are verified as degrees of freedom of the system, guaranteeing the quality of the data and helping to discern the origin of the errors.
3. Simultaneous global and point-to-point evaluation, which permits the poorest data to be rejected and their influence on the overall evaluation of the experimental series to be determined.
4. A normalized tolerance limit adapted to the characteristics of the system and to each individual point, resulting in a homogeneous assessment of all the data. The limits are calculated in such a way that the experimental error does not affect the results.
5. A comprehensive study of all the information used in practical applications of the data including, in addition to the data and correlations used to calculate the  $\gamma$ , models of the subsystems of lower orders (the binaries in the ternary evaluation, etc) and the thermodynamic model used to represent the system. This is essential in any consistency study, especially in multicomponent systems, which are often modeled using data from the subsystems.

## Nomenclature

### Symbols

$A, B, C$	Parameters of the Antoine equation
$a_{i_1 i_2 \dots i_p}$	Particular influence coefficients
$B_{ii}$	Second virial coefficient of the pure compound i
$B_{ij}$	Second virial coefficient of mixture of compounds i-j
$C_i$	Parameters of the ternary contributions, Eq. 22
$C_{i,0}, C_{i,1}$	Temperature-dependency parameters of the ternary contributions, Eq. 25

$c_w$	Weighted factor for the multiobjective optimization
$D_{ab}$	Parameter of the Wisniak-Tamir test for points a and b ( <b>Table A1</b> ).
$D_{\max,ab}$	Maximum admissible value for the parameter of the Wisniak-Tamir test for points a and b ( <b>Table A1</b> ).
$D_L$	Quantity of liquid that contaminates a vapor sample (entrainment factor, n/n)
$d_{j-k}$	Distance between the molar composition of the liquid phase for the j and k points
$E_V$	Quantity of vapor that contaminates a liquid sample (evaporation factor, n/n)
$g$	Global mixing Gibbs energy for a solution, $J \cdot mol^{-1}$
$g^E$	Excess Gibbs energy of a solution, $J \cdot mol^{-1}$
$g_{jklm}^E$	Excess Gibbs energy of a solution produce for the simultaneous presence of the compounds j,k,l and m, $J \cdot mol^{-1}$
$g_{n,N}^E$	Excess Gibbs energy of a solution of n components and N order of interaction, $J \cdot mol^{-1}$
$g_k^{(i-j)}$	Implicit function of the Eq. 23
$g_{k,l}^{(i-j)}$	Parameters of the Eq. 24
$H_g^n$	Hessian matrix of the Gibbs mixing energy of a solution of n components
$h^E$	Excess enthalpy of a solution, $J \cdot mol^{-1}$
$k^{ij}$	Characteristic parameter of a solution, Eq. 19.
$m$	Number of experimental data in a data set
$N$	Maximum order of interaction
$n$	Number of compound in solution
$OF_{ij}$	Multiobjective function for a binary solution
$OF_{123}$	Multiobjective function for a ternary solution
$p$	Pressure, kPa
$p_i^o$	Vapor pressure of the pure component i at certain temperature
$s(w)$	Root mean square error of the function w
$R$	Gas constant, $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$
$T$	Temperature, K
$T_r$	Reduced temperature
$T_i^o$	Boiling temperature of pure compound i at certain pressure
$v_i^o$	Saturated volume of the pure compound i, $m^3 \cdot mol^{-1}$
$v^E$	Excess volume of a mixture, $m^3 \cdot mol^{-1}$
$x_i$	Mole fraction of compound i in the liquid phase
$x_{i,m}$	Mole fraction of compound i in the liquid phase which produce the minimum value of $(\partial^2 g / \partial x^2)_{T,p}$ at certain pressure and temperature.
$\dot{x}_i$	Mole fraction measured in an experiment affected by an error in the composition measurement
$\hat{x}_i$	Real mole fraction in an experiment affected by an error in the composition measurement
$w$	Mole fraction relation of Eq. 9



$y_i$	Mole fraction of compound i in the vapor phase
$z_i$	Active fraction of the compound i, Eq. 19
$Z_n, P_N$	Functions of Eq. 20, defined in Eq. 21

## Greek letters

$\alpha$	Generic liquid phase
$\Delta$	Increment
$\delta$	Residual
$\delta_{ij}$	Relation of virial coefficients: $\delta_{ij} = 2 B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$
$\delta_y$	y increment, Eq. C.1.
$\varepsilon(w)$	Error of the function w
$\varepsilon_{\psi}^{M,0}$	Theoretical admissible error on the function $\psi$
$\varepsilon_{\psi}^{M,0}$	Admissible error on the function $\psi$
$\varepsilon_{\zeta_i}^{M,0}$	Theoretical admissible error on the function $\zeta_i$
$\varepsilon_{\zeta_i}^M$	Admissible error on the function $\zeta_i$
$\kappa_{\psi}, \kappa_{\zeta_i}$	Factor of the Eq. E.3 for the functions $\psi$ and $\zeta_i$
$\zeta_{i,exp}, \zeta_{i,cal}$	Experimental and calculated composition relation coefficient, Eq. 9, for the component i
$\delta\zeta$	Difference between $\zeta_{i,exp}$ and $\zeta_{i,cal}$ Eq. 10
$\hat{\zeta}_{i,j}$	Quality of the function $\zeta_i$ for the point i and the component j, Eq. 14.
$\bar{\delta}\zeta_{i,j}$	Main value of $\hat{\zeta}_{i,j}$ . Eq. 13
$\eta$	A pseudorandom number
$\gamma_i$	Activity coefficient of the compound i in the liquid phase
$\Phi_i$	Function defined in Eq. B.2
$\hat{\phi}_i$	Fugacity coefficient of the compound i in a mixture
$\phi_i^o$	Fugacity coefficient of the pure compound i
$\varphi_{\psi}$	Characteristic factor of Eq. 5
$\varphi_p$	Pressure effect factor. Eq. 6
$\varphi_T$	Temperature effect factor. Eq. 6
$\nu_i$	Participation of the compound i in a solution
$\psi$	Main variable in Eq. 5. For iso-p: $\psi = T$ . For iso-T: $\psi = p$
$\delta\psi_j$	Residual of $\psi$ . Eq. 13 for the point j
$\hat{\psi}_j$	Quality of the function $\psi$ for the point j, Eq. 14.
$\bar{\delta}\psi$	Main value of $\hat{\psi}_j$ . Eq. 15

## Super/Subindex

a, b	Corresponding to the point a or b
LLE	Corresponding to a liquid-liquid equilibria
exp	From experimental data
cal	Calculated with an adequate model
o	Pure component
L	Corresponding to a liquid phase
I	Liquid phase rich in compound 1
II	Liquid phase rich in compound 2

### Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support from Ministerio de Economía y Competitividad (Spain) for the project CTQ2015-68428-P. One of us (L.F.) is grateful for the financial support received for his contract BES-2013-064018. This manuscript forms part of the Doctoral Thesis of one of us (L.F.), who belong to the doctoral program in chemical engineering of the Universidad Complutense de Madrid.

### Appendix A

#### Wisniak-Tamir (Wisniak and Tamir, 1987) modification of the McDermott-Ellis consistency test (McDermott and Ellis, 1965)

**Table A1.** Summary of the McDermott-Ellis test modified by Wisniak-Tamir (Wisniak and Tamir, 1987)

Validation function	Limit value
$D_{ab} = \sum_{i=1}^n (x_{ia} - x_{ib})(\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia})$ $D_{\max,ab} = \sum_{i=1}^n (x_{ia} + x_{ib}) \left( \frac{1}{x_{ia}} + \frac{1}{y_{ia}} + \frac{1}{x_{ib}} + \frac{1}{y_{ib}} \right) \Delta x +$ $2 \sum_{i=1}^n (\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}) \Delta x +$ $\sum_{i=1}^n (x_{ia} + x_{ib}) \frac{\Delta p}{p} +$ $\ln(10) \sum_{i=1}^N (x_{ia} + x_{ib}) B_i \left( \frac{1}{(T_a + C_i)^2} + \frac{1}{(T_b + C_i)^2} \right) \Delta T$	$D_{\max,ab} - D_{ab} > 0$

### Appendix B

#### Calculation of parameter $\Phi_i$ and derivatives

$$\ln \Phi_i = \ln \left( \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^o} \right) + \text{Poynting factor} \quad (\text{B.1})$$

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^o} \exp \left[ -\frac{v_i^o (p - p_i^o)}{RT} \right] = \exp \left[ \frac{(B_{ii} - v_i^o)(p - p_i^o)}{RT} + \frac{p \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n (2\delta_{ij} - \delta_{jk}) y_j y_k}{2RT} \right] \quad (\text{B.2})$$

where  $\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$  and  $\delta_{jk}$  has a similar formulation. The molar volume of the liquid phase in saturated state,  $v_i^o$  is obtained using the Spencer and Danner, (Spencer and Danner, 1972) modification of Rackett's equation while the virial coefficients virial  $B_{ii}$  and  $B_{ij}$  are estimated using the generalized correlation published by Tsonopoulos, (Tsonopoulos, 1974). To resolve the proposed test it is necessary to determine the partial derivatives of  $\Phi_i$  in relation to the different variables, which are developed in the following manner:

$$\left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial T} \right)_{p,y} = \exp \left\{ \frac{[(B'_{ii} - v_i^o)T - (B_{ii} - v_i^o)](p - p_i^o) - (B_{ii} - v_i^o)p_i^o}{RT^2} + \frac{p \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n [(2\delta'_{ij} - \delta'_{jk})T - (2\delta_{ij} - \delta_{jk})] y_j y_k}{2RT^2} \right\} \quad (\text{B.3})$$

$$\text{where:} \quad (X)' = (dX/dT) \quad (\text{B.4})$$

$$\left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial p} \right)_{T,y} = \exp \left[ \frac{(B_{ii} - v_i^o)}{RT} + \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n (2\delta_{ij} - \delta_{jk}) y_j y_k}{2RT} \right] \quad (\text{B.5})$$

$$\left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_v} \right)_{p,y_{1,j}} = \exp \left\{ \frac{p}{2RT} \left[ 4\delta_{iv} y_v + \sum_{j=1}^n (2\delta_{ij} - \delta_{jv}) y_j + \sum_{k=1}^n (2\delta_{iv} - \delta_{vk}) y_k \right] \right\} \quad (\text{B.6})$$

## Appendix C

### Evaluation of the differentials of the vapor phase compositions

The *differential-form* of the consistency test consists in  $n-1$  equations, defined by Eq. 9, resolved by evaluating the function  $(\partial \psi_j / \partial y_{i,j})_{p,T,x,y_{k \neq i}}$  for each of the experimental points. Although it is possible to obtain an analytical expression for the partial derivative, this can be complicated and impractical, especially with a very large number of components. Therefore, a simple numerical procedure is used (finite differences) that presents a very small margin of error. Assuming, for a system in equilibrium, that a given state  $P_i$ , presents coordinates given by:  $P_j(p_j, T_j, x_{1,...,n-1,j}, y_{1,...,n-1,j})$ , and one wants to find the aforementioned derivative, numerically, at this point relative to the composition of  $n-1$  components,  $i \in [1, n-1]$ . If  $\psi = f(y_1, y_2, \dots, y_{n-1})$  and the  $p$  are established as independent variables in *iso-T* systems, or  $T$  in *iso-p*, and the composition is  $y_i$  of the



vapor phase compound  $i$ . Assuming that the remaining coordinates in this phase are constant (except that of  $y_{nj}$ , which is not independent), the value of  $\psi$  is obtained by calculating the dew point for values of  $y_i = y_{ij} + \delta_y$ , obtaining the value  $\psi^{(+)}$ , where  $\delta_y$  is a sufficiently small interval, usually lower than the uncertainty in the measure of  $y_{ij}$ . The same procedure is carried out for  $y_i = y_{ij} - \delta_y$ , resulting in  $\psi^{(-)}$ . The value of the derivative will then be:

$$\left( \frac{\partial \psi_j}{\partial y_{ij}} \right)_{p,T,x,y_{k \neq i}} = \frac{\psi_j^{(+)} - \psi_j^{(-)}}{2\delta_y} \quad (C.1)$$

This procedure is repeated for each  $i$  and for all the values of  $j \in [1, m]$ .  $\psi^{(+)}$  and  $\psi^{(-)}$  are calculated by resolving the equation system;

$$\left. \begin{aligned} p &= \sum_{i=1}^n \frac{x_i \gamma_i P_i^o}{\Phi_i} \\ y_i &= \frac{\frac{x_i \gamma_i P_i^o}{\Phi_i p}}{\sum_{j=1}^n \frac{x_j \gamma_j P_j^o}{\Phi_j p}} \end{aligned} \right\} \quad (C.2)$$

using the procedure of Levenberg-Marquardt. (Marquardt 1963).

## Appendix D

### Organization of the data series

The aim is to minimize the distance covered in the integration by performing permutations between the points in the data series. The distance,  $d_{j-k}$ , between one point  $j$  and another point  $k$ , is defined here as:

$$d_{j-k} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_{i,k} - x_{i,j})^2} \quad (D.1)$$

The procedure proposed here is not the most effective at minimizing the distance, although it is easy to follow and the distance obtained is sufficiently short for our purpose. It is important to note the convenience of always starting from one of the pure products, as this will improve the reliability of the initial value of  $\psi$ .

Figure D.1 depicts the algorithm described below: Starting at one of the pure products, chosen randomly, the distance is calculated from this point to all the experimental data points. The data value the shortest distance away is chosen for the data series. Next, the distances are calculated from this second point to all the rest, choosing once again the point with the smallest value of  $d_{j-k}$  to add it to the data series. This procedure is repeated until all the points have been chosen. Then,  $d_{j-k}$  is calculated

between the last point and each of the remaining pure points, selecting the one that produces the smallest value. This procedure is repeated starting from each of the pure products, to generate three data series of different order.

It is now possible to obtain the total distance for each series, as the sum of the values of  $d_{j-k}$  between each data pair as they appear on the list. However, it is advisable to use the three series, evaluating the consistency of all of them and choosing the poorest results as indicators of inconsistency.

FIGURE D1

## Appendix E

### Evaluation of the permissible errors

To assess the validity of the data, a reference for comparison is required that establishes the maximum permissible error. In some of the consistency tests reported in the literature, these values are more or less arbitrary; (Herington, 1951; Van Ness et al., 1973; Fredenslund et al. 1977; Wisniak, 1993a, Kojima et al., 1990; Van Ness, 1995) while others though propose using statistical techniques to evaluate the errors, based on the uncertainties of the measurements. This latter approach (Wisniak and Tamir, 1987) is the most rigorous although it is also the most rigid and can, often, lead to the rejection of data which, in spite of the errors, could still be useful in practice. By contrast, if limit values are chosen arbitrarily there is no guarantee that the conclusions drawn from the procedure are reliable.

Here, we propose a relaxation of the problem that arises in the data evaluation, by combining the two possibilities described before. However, before continuing with the theoretical development, it is important to classify the nature of the data, in relation to their quality:

1. *Pseudo-consistent data*. Data with errors in the two forms of the test (*integral-form* and *differential-form*) lower than the uncertainty of the characteristic variables,  $\psi$  and  $\zeta_1$ , called  $\varepsilon_{\psi}^{M,0}$  and  $\varepsilon_{\zeta_1}^{M,0}$ .
2. *Validated data*. These are values with an error lower than the limit fixed arbitrarily according to the researcher's criteria, but are never lower than the uncertainty of the measurement of this variable. These arbitrary variables are called  $\varepsilon_{\psi}^M$  and  $\varepsilon_{\zeta_1}^M$ . Clearly all the pseudo-consistent data are validated.
3. *Rejected data*. These are all the data not appearing in the validated data set and should, therefore, not be used. In other words, the rejected data are those that present errors higher to limit values established.

The numerical quantification of  $\varepsilon_{\psi}^{M,0}$  and  $\varepsilon_{\zeta_1}^{M,0}$  is done by the *error-propagation rules*, which for the case of  $\psi$  is written as:

$$\varepsilon_{\psi}^{M,0} = \varepsilon_{\psi} + \sum_{i=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right) \varepsilon_{x_i} \quad (E.1)$$

where the variable  $\psi$  is considered to be only a function of the composition of the liquid phase. The values  $\varepsilon_{\psi}$  and  $\varepsilon_{x_i}$  correspond to the uncertainties of the measurements of  $\psi$  and  $x_i$ . Analogously, for each of the  $\varepsilon_{\zeta_i}^{M,0}$  we have,

$$\varepsilon_{\zeta_i}^{M,0} = \sum_{j=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \zeta_i}{\partial x_j} \right) \varepsilon_{x_j} + \sum_{j=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \zeta_i}{\partial y_j} \right) \varepsilon_{y_j} \quad (E.2)$$

Where  $\varepsilon_{y_i}$  is the corresponding uncertainty of  $y_i$ . On the other hand, the  $\varepsilon_{\psi}^M$  and  $\varepsilon_{\zeta_i}^M$  are considered to be proportional to  $\varepsilon_{\psi}^{M,0}$  and  $\varepsilon_{\zeta_i}^{M,0}$ :

$$\varepsilon_{\psi}^M = \kappa_{\psi} \varepsilon_{\psi}^{M,0} \quad \varepsilon_{\zeta_i}^M = \kappa_{\zeta_i} \varepsilon_{\zeta_i}^{M,0} \quad (E.3)$$

The  $\kappa_{\psi}$  and  $\kappa_{\zeta_i}$  have a value equal to 1 or higher. For a study of the consistency for general purposes,  $\kappa_{\psi} = \kappa_{\zeta_i} = 5$  has been shown to present a suitable behavior. The test can be made stricter or more flexible, by diminishing or increasing this value. During the study of artificial systems (**section 4**) and real systems (**section 5**), it was shown for very specific cases that this procedure could give rise to false positives. This is because in situations where the modeling is very inaccurate, the evaluation of the derivatives shown in (E.1) and (E.2) can give abnormally high values. To avoid this, a limit is established for  $\varepsilon_{\psi}^M \leq 4$  and for  $\varepsilon_{\zeta_i}^M \leq 0.1 [\max(\zeta_i) - \min(\zeta_i)]$ , which are considered to be the maximum permissible errors for any type of equilibrium.

## Appendix F

In this section a numerical example is shown, where the calculation details of the consistency test proposed in section 2, are indicated. For this application we have elected the experimental data published by Marrufo et al. 2012 for the ternary 1-Hexene (1) + Hexane (2) + 2-Pentanol (3). The procedure is illustrated in the diagram of the Figure F1. The aim of this appendix is to enable to researchers its understanding and the possibility of computer programming.

**Previous step:** Before the evaluation of iso- $p$  VLE data, it is necessary to obtain an adequate modeling optimizing the parameters of the model used, see **section 3**, in order to get the best representation of the system. For this purpose, additionally to the VLE data published (Marrufo et al. 2012) (see Table S1) other experimental values are used, as detailed in **section 5** (3st example). Once the model is available, an ordering of data, in this case in relation to the variable  $x_1$ , must be established to carry out the integration process. The ordered data series, extracted from Table S1, is shown in Table F1 and this presents two points (first and last) corresponding to two of the pure products and both establish the integration limits.

TABLE F1
----------



The procedure used is shown in Appendix D, choosing a path that verifies that the sum of the  $d_{j,k}$  is minimum. Some comments on the development of the process are detailed below.

### F.1. The integral-form of the test

**Step 1.1. Beginning of integration:** With the information of Table F1 the numerical integration of Eq.5, between the point pairs, is carried out according to the order established for data. Since the VLE data are iso- $p$ ,  $\psi = T$ , such as was commented in **section 2**. The integration start from point 1 ( $x_{1,1}=0$ ,  $x_{2,1}=0$ ,  $x_{3,1}=1$ , y  $\psi = T_3^0 = 392.02$  K ) of Table F1, being  $p=100$  kPa.

**Step 1.2. First goal point and calculation of the x-path:** Point 2 is fixed as a goal in the integration, being the final coordinates:  $x_{1,2}=0.044$ ,  $x_{2,2}=0.038$ ,  $x_{3,2}=0.918$ . To conduct the operation,  $x_1$  will be used throughout the example. In the case that there were two points with identical values to  $x_1$ ,  $x_2$  would be then used, and so on. The increase for  $x_1$  is fixed to an arbitrary value less than the measurement uncertainty, i.e:  $\Delta x_1=10^{-4}$ . The increase for the mole fraction of the second component is calculated by Eq. 12, resulting  $\Delta x_2=8.6 \cdot 10^{-5}$ .

**Step 1.3. Calculation of the coefficient  $\varphi_T$ :** Equation 6 is solved for the point 1 in order to obtain  $\varphi_T$ . At this initial point  $h^E=0$ , but the derivatives of vapor pressures and coefficients  $\Phi_i$  can be evaluated (see Appendix B). The result obtained is  $\varphi_T=0.0342$ .

**Step 1.4. Calculation of the functions  $\zeta_1$  and  $\zeta_2$  at extreme compositions:** The values of the two composition ratios must be calculated for solving Eq. 5. At the initial point (and at the final point) occurs that these functions are conditioned to an indetermination of type 0/0, which is solved as follows

$$\text{for component 1: } \frac{1}{\frac{\partial y_1}{\partial x_1} + \frac{1 + \frac{\partial x_2}{\partial x_1}}{\frac{\partial y_1}{\partial x_1} + \frac{\partial y_2}{\partial x_1}}}; \quad \text{for component 2: } \frac{\frac{\partial x_2}{\partial x_1}}{\frac{\partial y_2}{\partial x_1} + \frac{1 + \frac{\partial x_2}{\partial x_1}}{\frac{\partial y_1}{\partial x_1} + \frac{\partial y_2}{\partial x_1}}} \quad (\text{F.1})$$

where the partial derivatives  $(\partial y_1/\partial x_1)$  and  $(\partial y_2/\partial x_1)$  are calculated numerically. The derivative  $(\partial x_2/\partial x_1)$  is given by the slope of the straight-line fixed at the first section of the integration interval (step 1.2). The result is:  $\zeta_1 = -0.838$ ;  $\zeta_2 = -0.867$ .

**Step 1.5. Calculation of  $\Delta\psi$  incremental:** Substituting the previous values in Eq. 5 gives,  $\Delta\psi = -0.038$  K.

**Step 1.6. New values of  $x_1$  and  $\psi$ :** Using the value of  $\Delta\psi$  obtained previously, a new value is calculated for  $\psi = 391.98$  K ( $\psi' = \psi + \Delta\psi$ ) while the compositions of the liquid phase are also updated ( $x' = x + \Delta x$ , being for example  $x' \in [x_{1,1}=0; x_{1,2}=0.044]$ ) such as is defined in step 1.2. In other words, in the first operation results that:  $x'_1 = 10^{-4}$  and

$x'_2=8.6 \cdot 10^{-5}$ . The vapor phase compositions in this new state are directly deduced from Eq. C2:  $y_1=0.0154$ ,  $y_2=0.0148$ .

**Step 1.7. Calculation of the next integration step:** With the new values of  $x_i$ ,  $y_i$  and  $\psi$ , the parameters  $\varphi_i$ ,  $\zeta_1$  and  $\zeta_2$  are recalculated, and lastly  $\Delta\psi$ . The results obtained are:  $\varphi_1=0.0343$ ,  $\zeta_1=-0.840$ ,  $\zeta_2=-0.868$ ,  $\Delta\psi=-0.036$ .

**Step 1.8. Checking of arrival to the goal point and decisions:** In each integration step should be checked that the set of coordinates  $x_i$  ( $x_1$  and  $x_2$  in ternaries) are identical to the coordinates of  $x_{i,2}$ , established for point 2. This is determined with a tolerance lower than the integration increment, in other words, it must be fulfilled that:  $|x_1-x_{1,1}|<10^{-5}$ ;  $|x_2-x_{2,1}|<10^{-5}$ . If not, integration continues repeating the steps 1.6-1.8 until the indicated conditions be satisfied.

**Step 1.9. Evaluation of data-test error:** The initial evaluation of the error, Eq. 13, is done using residuals, comparing the  $\psi$  value calculated by the test when the condition indicated in 1.8 ( $\psi_{cal}=376.50$  K) is verified, and also the experimental value of point 2,  $\psi_{exp}=377.02$  K;  $\delta\psi=0.52$  K.

**Step 1.10. Evaluation of the maximum permissible error:** The maximum permissible error for point 2 is determined as detailed in Appendix E, and solving the partial derivatives such as described in Appendix C. From Eqs. E.1 and E.3 it follows that  $\varepsilon_{\psi}^{M,0}=0.76$  and  $\varepsilon_{\psi}^M=3.75$ . The consistency of each point is calculated with Eq. 14, resulting  $\hat{\psi}=3.23$ . This indicates that the *integral-form* of the test validates that experimental value. As  $\delta\psi < \varepsilon_{\psi}^{M,0}$  the value is considered “pseudo-consistent”, see Appendix E.

**Step 1.11. New integration step:** Using the composition coordinates and the  $\psi$  value where the previous step ends, integration must continue. The new goal is point 3 calculating the  $\Delta x_i$  again. For the integration process the steps 1.6-1.10 are repeated until a value of  $\hat{\psi}$  for all points. Results are shown in Table F2 which also shows the overall value of the test, calculated by Eq. 15.

TABLE F2
----------

## F.2. The differential-form of the test

The *differential-form* of the test is performed by applying Eq. 9 to each of experimental data series. Thus, for example, by taking point 28:

**Step 2.1. Contribution of the experimental term:** The functions  $\zeta_{1,exp}$  and  $\zeta_{2,exp}$  are directly determined from the experimental data yielding:  $\zeta_{1,exp}=-5.313$ ;  $\zeta_{2,exp}=-5.536$ .

**Step 2.2. Calculation of the model contribution:** The values of the calculated functions are deduced from the thermodynamic-mathematical model used, by calculating the function  $\varphi_r$  and the partial derivatives,  $\zeta_{1,cal}=-5.309$  y  $\zeta_{2,cal}=-5.563$ .

**Step 2.3. Evaluation of the data-test:** Initially the error is obtained comparing the experimental and calculated  $\zeta_i$  functions (absolute values) according Eq. 10. The values obtained are  $\delta\zeta_{1,28}=0.004$  and  $\delta\zeta_{2,28}=0.027$ .

**Step 2.4. Evaluation of the maximum admissible error:** Appendix E describes how to obtain the maximum value for each functions  $\zeta_i$ ,  $\varepsilon_{\zeta_1}^M=0.471$ ,  $\varepsilon_{\zeta_2}^M=0.462$ .

**Step 2.5. Calculation of the point-to-point error:** The final error is given by Eq. 14 ( $\hat{\zeta}_{ij}$ ). The values corresponding to point 28 are:  $\hat{\zeta}_{1,28}=0.467$  and  $\hat{\zeta}_{2,28}=0.435$ , being then validated that point by the two functions that define the *differential-form* of the test in a ternary system. The global parameter  $\bar{\delta}\zeta$  is finally obtained by Eq. 15, once the  $\hat{\zeta}_{ij}$  values for all point series be known.

FIGURE F1

## Appendix G

### Mathematical treatment of phase stability

Thermodynamic LLE models, based solely on minimizing the isoactivity or error of experimental data can lead to apparently valid solutions, but do not represent real equilibrium situations. A detailed explanation of this phenomenon has been given by Marcilla et al. 2007, among others. To avoid this occurring, the phase stability must be verified which, in this study, entails applying three limitations to the LLE modeling procedure, derived from the following axioms:

*Axiom 1. All the liquid phases must be stable at equilibrium.*

Hence, for each point at equilibrium with coordinates  $(p, T, x_1^L, \dots, x_{n-1}^L)$  the Hessian matrix of Gibbs mixing energy must be obeyed,

$$H_g^n(T, x_1, \dots, x_n) = \begin{bmatrix} \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_1^2} \right)_{T, x_1 \dots x_n} & \dots & \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_n \partial x_1} \right)_{T, x_1 \dots x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_1 \partial x_n} \right)_{T, x_1 \dots x_n} & \dots & \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_n^2} \right)_{T, x_1 \dots x_n} \end{bmatrix} \quad (G.1)$$

and defined as positive and the function of Gibbs mixing energy is:

$$g_m = g^E + g^{\text{ideal}} = g^E + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (G.2)$$

This statement is translated into the following inequalities:



$$\begin{aligned}
& \left| H_g^1(T, x_1^L, \dots, x_n^L) \right| = \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_1^2} \right)_{T, x_1 \dots x_n} \geq 0 \\
& \vdots \\
& \left| H_g^n(T, x_1^L, \dots, x_n^L) \right| = \begin{vmatrix} \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_1^2} \right)_{T, x_1 \dots x_n} & \dots & \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_n \partial x_1} \right)_{T, x_1 \dots x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_1 \partial x_n} \right)_{T, x_1 \dots x_n} & \dots & \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_n^2} \right)_{T, x_1 \dots x_n} \end{vmatrix} \geq 0
\end{aligned} \tag{G.3}$$

*Axiom 2. There is an instability zone between the conjugated equilibrium points.*

The presence of an LLE (although extendible to several phases is limited here to two liquid phases to simplify the process) implies that, given an equilibrium situation characterized by the two ends of the tie line:  $(p, T, x_1^I, \dots, x_{n-1}^I)$  and  $(p, T, x_1^{II}, \dots, x_{n-1}^{II})$ , there is at least one point, or set of coordinates  $(p, T, x_1^P, \dots, x_{n-1}^P)$  for which the Hessian matrix is not positive, Eqs. G.3. A rigorous treatment of this axiom would entail using an iterative procedure in which the minimum coordinates of the determinant of each of the lesser principals of Eq. F.1 are looked for, verifying that some of these are negative. To avoid the computational effort associated with this procedure, a simplification is used that consists in analyzing a set of discrete points, P (4 are usually sufficient) for which the coordinates are distributed along the tie line, and it is verified that the determinant of some of the lesser principles is negative. The limitation F4 is defined as the following disjunction:

$$\begin{aligned}
& \exists P \ni : \\
& \left| H_g^1(T, x_1^P, \dots, x_n^P) \right| = \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_1^2} \right)_{T, x_1 \dots x_n} < 0 \\
& \vee \\
& \vdots \\
& \vee \\
& \left| H_g^n(T, x_1^P, \dots, x_n^P) \right| = \begin{vmatrix} \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_1^2} \right)_{T, x_1 \dots x_n} & \dots & \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_n \partial x_1} \right)_{T, x_1 \dots x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_1 \partial x_n} \right)_{T, x_1 \dots x_n} & \dots & \left( \frac{\partial^2 g_m}{\partial x_n^2} \right)_{T, x_1 \dots x_n} \end{vmatrix} < 0
\end{aligned} \tag{G.4}$$

*Axiom 3. The state of equilibrium defined is as stable as possible.*

If this axiom is not obeyed, the system evolves spontaneously towards another state of equilibrium. Mathematically, this statement implies that the lines that join Gibbs mixing energies at equilibrium,  $g_m^I(p, T, x_1^I, \dots, x_{n-1}^I)$  y  $g_m^{II}(p, T, x_1^{II}, \dots, x_{n-1}^{II})$  should be tangents to  $g_m$  at any point except for the equilibrium compositions,  $g_m^I$  and  $g_m^{II}$ . The tie line can be defined by the set of  $n-2$  linear equations, verifying that:

$$\begin{aligned} \forall x_1 \in (0,1) \\ g_m(p, T, x_1, \dots, x_{n-1}) &> \sum_{j=1}^{II} X_j g_m^j(p, T, x_1, \dots, x_{n-1}) \quad (G.5) \\ \left. \begin{aligned} x_2 &= x_2^{II} + \left( \frac{x_2^I - x_2^{II}}{x_1^I - x_1^{II}} \right) (x_1^I - x_1^{II}) \\ \vdots \\ x_{n-1} &= x_{n-1}^{II} + \left( \frac{x_{n-1}^I - x_{n-1}^{II}}{x_1^I - x_1^{II}} \right) (x_1^I - x_1^{II}) \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

where  $X_j$  is the fraction of phase J, calculated by the lever rule. Once again, this limitation is eased by an analysis at discrete points distributed uniformly over the established interval, excluding the equilibrium compositions.

## Appendix H

### Procedure to generate synthetic/artificial ternary systems

The number of qualitatively different ternary liquid-vapor equilibria has been described in the literature, Green and Perry, 2008. However, there is a wide variety of possible VLE and VLLE diagrams, if quantitative aspects are taken into account, such as differences in boiling points or mixing properties. To study the behavior of the proposed test, two systems were generated artificially, one *iso-p* and another *iso-T*. Three compounds are defined C1, C2 and C3, with their associated vapor pressures, which are shown in Table H1. The parameters of ternary interaction are considered to be non-existent. For simplicity, the vapor phases of both the pure compounds and the mixture are considered to be ideal, hence,  $\Phi_j = 0 \quad \forall j \in \{1,2,3\}$ .

TABLE H1
----------

The activity coefficients  $\gamma_i$  for each of the mixtures are modeled using Eq. 21 with  $N=2$  and the following parameters:  $C_i=0$ ,  $k^{il}=1$ ,  $g_{k,L}^{(i-j)} = 0$  except for  $g_{k,0}^{(i-j)} = 2494$  for VLE *iso-T* and  $g_{k,2}^{(i-j)} = 0.083$  for VLE *iso-p*. The values of  $\psi$  are obtained by calculating the dew point. For discrete values of  $x_1$  and  $x_2$ , distributed over the whole space  $\mathcal{R}^2$ , where  $x_1+x_2+x_3=1$ ,  $0 < x_i < 1 \quad \forall i \in \{1,2,3\}$ , for  $T=300$  K (*iso-T*) or for  $p=100$  kPa (*iso-p*).

For this purpose, the Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) procedure is used to resolve the system of equations (C.2).

A study of the consistency of any of these data series should give a result of residual inconsistency, associated with an error in the calculation procedure. The intention now is to generate a set of data series with controlled errors in one or several of their variables, in order to demonstrate the reaction of the consistency test to any kind of error. It is not difficult to introduce systematic or random errors in pressure in isothermal systems or temperature in isobaric systems and the procedure is described in **section 4**. In brief, it consists in adding a fixed quantity, or a random value in an interval, to the real value of this variable, obtaining in this way a simulated quantity that represents the data obtained by the experimenter. The procedure to introduce the different types of error in the composition (measurement error, vapor dragging and evaporation) is included in the following sections.

### ***H.1. Preparation of systems with errors in the composition measurements***

In this case, an error (systematic or random) of value  $\varepsilon(x)$  is assumed to be present in measurements of the amount of one of the sample components. This will, therefore, affect the composition of this component in all the phases. Assuming, arbitrarily, although without losing the generality, a sample of 1 mole, of real compositions  $\hat{x}_1, \hat{x}_2$ , and that the component with the error, the composition measured,  $\dot{x}_1, \dot{x}_2$  will be:

$$\left. \begin{aligned} \dot{x}_1 &= \hat{x}_1 [1 + \eta \varepsilon(x_1)] \\ \dot{x}_2 &= \frac{\hat{x}_2}{\dot{x}_1 + \hat{x}_2 + \hat{x}_3} \end{aligned} \right\} \quad (H.1)$$

Where  $\eta=1$  to represent a systematic error and equals a random number generated between  $[-1,1]$ , in the case of a random error.

### ***H.2. Preparation of system with contamination between the phases***

Synthetic systems that contain contamination between the phases were calculated by the following procedure:

From a liquid samples of  $n_L$  moles of a ternary system with real composition  $\hat{x}_1, \hat{x}_2$ , contaminated with a quantity  $n_V$  of the vapor phase, with a real composition of  $\hat{y}_1, \hat{y}_2$ , the composition measured for this sample is deduced from a simple mass balance:

$$\left. \begin{aligned} \dot{x}_1 &= \hat{x}_1 + \frac{n_V}{n_L + n_V} (\hat{y}_1 - \hat{x}_1) = \hat{x}_1 + E_V (\hat{y}_1 - \hat{x}_1) \\ \dot{x}_2 &= \hat{x}_2 + \frac{n_V}{n_L + n_V} (\hat{y}_2 - \hat{x}_2) = \hat{x}_2 + E_V (\hat{y}_2 - \hat{x}_2) \end{aligned} \right\} \quad (H.2)$$



Where  $E_v$  is the quantity of vapor that contaminates the sample per mole of sample; it can be a fixed or random amount, depending on the type of error to introduce. Similarly, contamination of the vapor phase is modeled by:

$$\left. \begin{aligned} \dot{y}_1 &= \hat{y}_1 + \frac{n_L}{n_V + n_L} (\hat{x}_1 - \hat{y}_1) = \hat{y}_1 + D_L (\hat{x}_1 - \hat{y}_1) \\ \dot{y}_2 &= \hat{y}_2 + \frac{n_L}{n_V + n_L} (\hat{x}_2 - \hat{y}_2) = \hat{y}_2 + D_L (\hat{x}_2 - \hat{y}_2) \end{aligned} \right\} \quad (\text{H.3})$$

where the proportion of liquid is represented as  $D_L$ .

**Literature cited.**

- Abrams, D. S., Prausnitz, J. M. 1975. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* 21, 116-128.
- Acosta, J., Arce, A., Martinez-Ageitos, J., Rodil, E., Soto, A. 2002. Vapor-Liquid equilibrium of the ternary system ethyl acetate + hexane + acetone at 101.32 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 47, 849-854.
- Aguilar, F., Alaoui, F. E., Segovia, J. J., Villamañan, M. A., Montero, E. A. 2012. Ether+ alcohol+ hydrocarbon mixtures in fuels and bio-fuels, Excess enthalpies of binary mixtures containing dibutyl ether (DBE) or 1-butanol and 1-hexene or methylcyclohexane or toluene or cyclohexane or 2, 2, 4-trimethylpentane at 298.15 K and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 315, 1-8.
- Arce, A., Martinez-Ageitos, J., Rodil, E., Soto, A. 1998. Measurement and prediction of isobaric vapour-liquid equilibrium data of the system ethanol + methanol + 2-methoxy-2-methylpropane. *Fluid Phase Equilib.* 146, 139-153.
- Arce, A., Rodil, E., Soto, A. 2005. Isobaric vapor-liquid equilibria for systems composed by 2-ethoxy-2-methylbutane, methanol or ethanol and water at 101.32 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 233, 9-18.
- Artigas, H., Lafuente, C., Lopez, M., Royo, F., Urieta, J. 1994. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary mixtures of 1-chlorobutane with isomeric butanols at 40.0 and 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 729-732.
- Asensi, J. C., Moltó, J., Olaya, M. M, Ruiz, F., Gomis, V. 2002. Isobaric vapour-liquid equilibria data for the binary system 1-propanol + 1-pentanol and isobaric vapour-liquid-liquid equilibria data for the ternary system water + 1-propanol + 1-pentanol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 200, 287-293.
- Belabbaci, A., Villamañan, R. M., Negadi, L., Martin, C. M., Kaci, A. A., Villamañan M. A. 2015. Vapor-Liquid equilibria of binary mixtures containing 1-butanol and hydrocarbons at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 57, 114-119.
- Belabbaci, A., Villamañan, R. M., Negadi, L., Martín, M. C. 2012. Vapor-Liquid equilibria of binary mixtures containing 2-butanol and hydrocarbons at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 57, 982-987.
- Bernatova, S., Wichterle, I. 2001. Isothermal vapour-liquid equilibria in the ternary system tert-butyl methyl ether+ tert-butanol+ 2, 2, 4-trimethylpentane and the three binary subsystems. *Fluid Phase Equilib.* 180, 235-245.
- Bhardwaj, U., Singh, K., Maken, S. 1999. Excess molar enthalpies of mixing of (2-butanol+ benzene, or toluene, or o-, or m-, or p-xylene) at the temperature 308.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 31, 921-929.
- Bich, E., Papaioannou, D., Heintz, A., Tüsel-Langer, E., Lichtenthaler, R. 1999. Excess enthalpy of the system propan-1-ol+ MTBE+i-octane. Experimental results and ERAS model calculations. *Fluid Phase Equilib.* 156, 115-135.
- Campbell, A. N., Kartzmark, E. M. 1973. Thermodynamic and other properties of methanol + acetone, carbon disulphide + acetone, carbon disulphide + methanol, and carbon disulphide + methanol + acetone. *J. Chem. Thermodyn.* 5, 163-172.

- Chen, G. H., Wang, Q., Ma, Z. M., Yan, X. H., Han, S. J. 1995. Phase equilibria at superatmospheric pressures for systems containing halohydrocarbon, aromatic hydrocarbon, and alcohol. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 361-366.
- Comelli, F., Francesconi, R., Bigi, A., Rubini, K. 2006. Excess molar enthalpies, molar heat capacities, densities, viscosities, and refractive indices of dimethyl sulfoxide+ 1-propanol at (288.15, 298.15, and 308.15) K and at normal pressure. *J. Chem. Eng. Data.* 51, 1711-1716.
- Comelli, F., Ottani, S., Francesconi, R., Castellari, C. 2002. Densities, viscosities, and refractive indices of binary mixtures containing n-hexane+ components of pine resins and essential oils at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 47, 93-97.
- Cripwell, J. T., Schwarz, C. E., Burger, A. J. 2015. Vapor-liquid equilibria measurements for the nine n-alkane/ketone pairs comprising 2-,3-, 4-Heptanone with n-octane, n-nonane and n-decane. *J. Chem. Eng. Data.* 20, 602-611.
- Davis, M. I., Rubio, J. B., Douheret, G. 1995. Excess molar enthalpies of 2-propanol+ water at 25° C. *Thermochim. Acta.* 259, 177-185.
- Deb, K. 2001. Multi-objective optimization using evolutionary algorithms. Wiley, New York.
- Didaoui-Nemouchi, S., Ait-Kaci, A., Jose, J. 2007. Vapour-liquid equilibria, enthalpy of mixing of binary mixtures containing diisopropyl ether 'DIPE' and monoaromatic hydrocarbons: Experimental results and modelling. *Fluid Phase Equilib.* 255, 78-85.
- Dohnal, V., Rehak, K. 2007. Refined flow microcalorimetric setup for measurement of mixing enthalpies at high dilutions: Determination of infinite dilution dissolution enthalpies of some alkanol and ether solutes in water. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 1452-1458.
- Dominguez, M., Cea, P., Lopez, M. C., Royo, F. M., Urieta, J. S. 1999. Isobaric VLE data of the binary mixture (n-hexane+ 1-chlorobutane) and the ternary system (1-butanol+ n-hexane+ 1-chlorobutane) at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 164, 195-207.
- Espiau, F., Ortega, J., Penco, E., Wisniak, J. 2010. Advances in the correlation of thermodynamic properties of binary systems applied to methanol mixtures with butyl esters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 9548-9558.
- Fernández, L., Ortega, J., Wisniak, J. 2017. A rigorous method to evaluate the consistency of experimental data in phase equilibria, part i. Application to VLE and VLLE. *AIChE J.* Unpublished results.
- Fernandez, L., Perez, E., Ortega, J., Canosa, J., Wisniak, J. 2010. Measurements of the excess properties and vapor-liquid equilibria at 101.32 kPa for mixtures of ethyl ethanoate + alkanes (from C5 to C10). *J. Chem. Eng. Data.* 55, 5519-5533.
- Fernández, L., Pérez, E., Ortega, J., Canosa, J., Wisniak, J. 2013. Multiproperty modeling for a set of binary systems. Evaluation of a model to correlate simultaneously several mixing properties of methyl ethanoate + alkanes and new experimental data. *Fluid Phase Equilib.* 341, 105-123.
- Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P. 1977. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC, a group-contribution method. Amsterdam, Elsevier.
- Gabaldon, C., Martinez-Soria, V., Marzal, P., Montón, J. B. 2000. Isobaric vapor-liquid equilibria for the binary system 3-methylpentane+ ethanol and for the ternary system 2-



- methyl-2-propanol+ ethanol+ 3-methylpentane at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 45, 882-886.
- Gomis, V., Font, A., Saquete, M. D., Garcia-Cano, J. 2014. Isothermal (liquid+ liquid) equilibrium data at T= 313.15 K and isobaric (vapor+ liquid+ liquid) equilibrium data at 101.3 kPa for the ternary system (water+ 1-butanol+ p-xylene). *J. Chem. Thermodyn.* 79, 242-247.
- Gomis, V., Font, A., Saquete, M. D., Garcia-Cano, J. 2015. Phase equilibria of the water+ 1-butanol+ toluene ternary system at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 385, 29-36.
- Gonzalez-Olmos, R., Iglesias, M., Goenaga, J., Resa, J. 2007. Influence of temperature on thermodynamic properties of methyl t-butyl ether (MTBE)+ gasoline additives. *Int J Thermophys.* 28, 1199-1227.
- Gonzalez-Olmos, R., Iglesias, M., Mattedi, S. 2010. Influence of temperature on thermodynamics of ethanol+ hydrocarbon gasoline additives. *Phys Chem Liq.* 48, 337-384.
- Goral, M., Kolasinska, G., Oracz, P., Warycha, S. 1985. Vapour-liquid equilibria. II. The ternary system methanol-chloroform-acetone at 313.15 and 323.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 23, 89-116.
- Goral, M., Oracz, P., Warycha, S. 1992. Vapour-liquid equilibria, VI. The ternary system acetone-hexane-cyclohexane at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 81, 261-272.
- Goral, M., Oracz, P., Warycha, S. 1997. Vapour-liquidequilibrium. IX. The ternary system cyclohexane+methanol+hexane at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 129, 223-233.
- Goral, M., Oracz, P., Warycha, S. 2000. Vapour--liquidequilibrium, XIV. The ternary system cyclohexane-methanol-hexane at 293.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 169, 85-99.
- Govindaswamy, S., Andiappan, A., Lakshmanan, S. 1976. Vapor-liquid equilibrium data at atmospheric pressure for the ternary and the subbinary systems containing n-hexane-benzene-1-butanol. *J. Chem. Eng. Data.* 21, 366-369.
- Green, D., Perry, R. 2008. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-hill New York.
- Gu, F., Hou, Y. 2000. Salt effects on the isobaric vapor-liquid equilibrium for four binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* 45, 467-470.
- Guzman, J., Teja, A., Kay, W. 1981. Vapor-liquid equilibria in binary mixtures formed from hexamethyldisiloxane, toluene and ethanol. *Fluid Phase Equilib.* 7, 187-195.
- Han, K., Hwang, I., Park, S., Park, I. 2007. Isothermal vapor-Liquid equilibrium at 333.15 K, density, and refractive index at 298.15 K for the ternary mixture of dibutyl ether+ ethanol+ benzene and binary subsystems. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 1018-1024.
- Herington, E. F. G. 1951. Tests for the consistency of experimental isobaric vapor-liquid equilibrium data. *J. Inst. Pet.* 37, 457-470.
- Hiaki, T., Kurihara, K., Kojima, K. 1994. Vapor-liquid equilibria for acetone + chloroform + methanol and constituent binary systems at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 714-719.
- Hovorka, S., Roux, A. H., Roux-Desgranges, G., Dohnal, V. 2002. Limiting Partial Molar Excess Enthalpies of Selected Organic Compounds in Water at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 47, 954-959.

- Hwang, I., Han, K., Park, S. 2007. Isothermal binary and ternary VLE for the mixtures of propyl vinyl ether+ ethanol+ isooctane at 323.15 K and VE at 293.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 1118-1122.
- Hwang, I., Kim, J., Park, S., In, S. 2008. Liquid--Liquid equilibrium for ternary systems of propyl vinyl ether+ C3 or C4 alcohols+ water at 298.15 K and excess molar enthalpies for ternary and constituent binary systems of propyl vinyl ether+ ethanol+ isooctane at 303.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 475-480.
- Hwang, I., Park, S., Lee, J. 2009. Binary and ternary vapor- liquid equilibrium at 323.15 K and excess molar volumes at 298.15 K for the mixtures of propyl vinyl ether+ 1-propanol+ toluene. *J. Chem. Eng. Data.* 54, 1041-1045.
- Iglesias, M., Orge, B., Marino, G., Tojo, J. 1999. Vapor-liquid equilibria for the ternary system acetone+ methanol+ water at 101.325 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 44, 661-665.
- Iliuta, M. C., Thyron, F. C. 1995. Vapour-liquid equilibria for the acetone-methanol-inorganic salt system. *Fluid Phase Equilib.* 103, 257-284.
- Iliuta, M. C., Thyron, F. C., Landauer, O. M. 1996. Salt effect on the isobaric vapor-liquid equilibrium of the methyl acetate + methanol system. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 713-717.
- Kammerer, K., Lichtenthaler, R. 1998. Excess properties of binary alkanol-ether mixtures and the application of the ERAS model. *Thermochim. Acta.* 310, 61-67.
- Katayama, H. 1999. Liquid-liquid equilibria of two ternary systems, methanol-cyclohexane including 1, 3-dioxolane or 1, 4-dioxane in the range of 277.79-308.64 K. *Fluid Phase Equilib.* 164, 83-95.
- Kojima, K., Moon, H. M., Ochi, K. 1990. Thermodynamic consistency test of vapor-liquidequilibrium data. *Fluid Phase Equilib.* 56, 269-284
- Kojima, K., Tochigi, K., Kurihara, K., Nakamichi, M. 1991. Isobaric vapor-liquid equilibria for acetone + chloroform + benzene and the three constituent binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* 36, 343-345.
- Koshelkov, V. A., Grundinina, T. A., Pavlenko, T. G. 1971. Phase equilibrium in ethyl alcohol-propyl alcohol-butyl alcohol-water mixtures. *Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi.Khim.Ekhnol.* 1, 49-52.
- Kurihara, K., Iguchi, T., Banaka, T., Ochi, K., Kojima, K. 2001. Measurement and correlation of excess molar enthalpies for the partially miscible systems 2-butanone+ water and methanol+ hexane. *Fluid Phase Equilib.* 180, 59-69.
- Kurihara, K., Iguchi, T., Ochi, K., Kojima, K. 1998. Measurement and correlation of excess molar enthalpies for the 2-butanol+ water and methanol+ cyclohexane systems with limited miscibility at 283.15, 288.15 and 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 144, 169-180.
- Kurihara, K., Nakamichi, M., Kojima, K. 1993 Isobaric vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + water and the tree constituent binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* 38, 446-449.
- Kurihara, K., Uchiyama, M., Kojima, K. 1997. Isothermal vapor-liquid equilibria for benzene+ cyclohexane+ 1-propanol and for three constituent binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* 42, 149-154.

- Kwak, H., Oh, J., Park, S., Paek, K. 2007. Isothermal vapor-liquid equilibrium at 333.15 K and excess volumes and molar refractivity deviation at 298.15 K for the ternary system di-butyl ether (1)+ ethanol (2)+ toluene (3) and its binary subsystems. *Fluid Phase Equilib.* 262, 161-168.
- Kwaterski, M., Rezanova, E. N., Lichtenthaler, R. N. 2005. Excess molar volumes and excess molar enthalpies of binary and ternary mixtures of (ethanol or 1-butanol), triethylamine and n-hexane. *Fluid Phase Equilib.* 237, 170-185.
- Li, G., Hu, Y., Liu, Y., Li, G., Tang, Y., Wu, L., Shi, C., Xu, K. 2013. Isobaric vapor-liquid equilibrium for the ternary system (formaldehyde+ 1,3-dioxolane+ water) at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 58, 2854-2860.
- Li, J., Lu, B. C. 1959. A note on thermodynamic consistency of ternary vapor-liquid equilibrium data. *Can. J. Chem. Eng.* 37, 117-120.
- Lladosa, E., Montón, J. B., Burguet, M. C. 2008a. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of diisopropyl ether, 2-propyl alcohol, and 3-methyl-1-butanol. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 1897-1902.
- Lladosa, E., Montón, J. B., Burguet, M. C., Baviera, R. 2009. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of diisopropyl ether, 2-propyl alcohol, and n-butyl propionate at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 54, 2991-2995.
- Lladosa, E., Montón, J. B., Burguet, M. C., Martínez, N. F. 2010. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanol and 2-propanol with 2-butanone and butyl propionate at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 798-803.
- Lladosa, E., Montón, J. B., Burguet, M. C., Muñoz, R. 2006. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of dipropyl ether, 1-propyl alcohol, and butyl propionate. *J. Chem. Eng. Data.* 51, 2233-2238.
- Lladosa, E., Montón, J. B., Burguet, M. C., Muñoz, R. 2008b. Phase equilibrium for the esterification reaction of acetic acid + butan-1-ol at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 108-115.
- Lladosa, E., Montón, J. B., Burguet, M. R. 2007. Effect of pressure and the capability of 2-methoxyethanol as a solvent in the behaviour of a diisopropyl ether-isopropyl alcohol azeotropic mixture. *Fluid Phase Equilib.* 262, 271-279.
- Loras, S., Aucejo, A., Muñoz, R. 1999. Isobaric vapor-liquid equilibrium in the systems methyl 1, 1-dimethylethyl ether+ 2-methyl-2-propanol and methyl 1, 1-dimethylethyl ether+ 2-methylpentane+ 2-methyl-2-propanol. *J. Chem. Eng. Data.* 44, 1169-1174.
- Loras, S., Aucejo, A., Muñoz, R. 1999. Vapor-liquid equilibria in the systems 3-methylpentane+ methyl 1, 1-dimethylethyl ether and 3-methylpentane+ methyl 1, 1-dimethylpropyl ether at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 156, 185-195.
- Mann, R. S., Shemilt, L. W. 1963. Vapor-liquid equilibria at atmospheric pressure. I. 1-Butanol-Toluene system. *J. Chem. Eng. Data.* 8, 189-190.
- Mann, R., Shemilt, L., Waldichuk, M. 1963. Vapor-Liquid equilibria at atmospheric pressure. II. 1-Butanol+benzene system. *J. Chem. Eng. Data.* 8, 502-504.
- Marcilla, A., Olaya, M. M., Serrano, M. D. 2007. Comments on liquid-liquid equilibrium data regression. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 2538-2541.
- Marquardt, D. 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM J. Appl. Math.* 11, 431-441.



- Marrufo, B., Aucejo, A., Sanchotello, M., Loras, S. 2009. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary mixtures of 1-hexene+n-hexane and cyclohexane+ cyclohexene at 30, 60 and 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 279, 11-16.
- Marrufo, B., Rigby, B., Pla-Franco, J., Loras, S. 2012. Solvent effects on vapor-liquid equilibria of the binary system 1-hexene+ n-hexane. *J. Chem. Eng. Data.* 57, 3721-3729.
- Martinez, N. F., Lladosa, E., Burguet, M. C., Montón, J. B. 2008. Isobaric vapour-liquid equilibria for binary systems of 2-butanone with ethanol, 1-propanol, and 2-propanol at 20 and 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 270, 62-68.
- McDermott, C., Ellis, S. 1965. A multicomponent consistency test. *Chem. Eng. Sci.* 20, 293-296.
- McDermott, C., Ellis, S. R. M. 1965. Prediction of ternary isothermal vapor-liquid equilibria from total pressure measurements. *Chem. Eng. Sci.* 20, 545-548.
- Mejia, A., Segura, H., Cartes, M., Cifuentes, L., Flores, M. 2008a. Phase equilibria and interfacial tensions in the systems methyl tert-butyl ether+ acetone+ cyclohexane, methyl tert-butyl ether+ acetone and methyl tert-butyl ether+ cyclohexane. *Fluid Phase Equilib.* 273, 68-77.
- Mejia, A., Segura, H., Cartes, M., Calvo, C. 2008b. Vapor-liquid equilibria and interfacial tensions for the ternary system acetone+ 2, 2'-oxybis [propane]+ cyclohexane and its constituent binary systems. *Fluid Phase Equilib.* 270, 75-86.
- Mun, S., Lee, H. 1999. Vapor-Liquid equilibria of the water + 1,3-propanediol and water + 1,3-propanediol + lithium bromide systems. *J. Chem. Eng. Data.* 44, 1231-1234.
- Munoz, R., Monton, J., Burguet, M., de la Torre, J. 2005. Phase equilibria in the ternary system isobutyl alcohol+ isobutyl acetate+ 1-hexanol and the binary systems isobutyl alcohol+ 1-hexanol, isobutyl acetate+ 1-hexanol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 235, 64-71.
- Nagamachi, M. Y., Francesconi, A. Z. 2006. Measurement and correlation of excess molar enthalpy for (1,2-propanediol, or 1,3-propanediol, or 1,4-butanediol + water) at the temperatures (298.15, 323.15, and 343.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* 38, 461-466.
- Nagata, I. 1984. Liquid-liquid equilibria for four ternary systems containing methanol and cyclohexane. *Fluid Phase Equilib.* 18, 83-92.
- Nagata, I., Ksiazczak, A. 1994. Excess enthalpies for (ethanol + propanone) and (ethanol + propanone + benzene) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 26, 165-169.
- Nagata, I., Tamura, K. 1983 Excess enthalpies of binary and ternary mixtures of methanol with acetone, chloroform, benzene, and tetrachloromethane. *Fluid Phase Equilib.* 15, 67-79.
- Nagata, I., Tamura, K., Ozaki, S., Myohen, K. 1992. Ternary excess molar enthalpies of chloroform + acetone + cyclohexane mixtures at 298.15 K. *Thermochim. Acta* 209, 31-41.
- Nagata, I., Tamura, K., Tokuriki, S. 1981. Excess enthalpies and complex formation of acetonitrile with acetone, chloroform and benzene. *Thermochim. Acta.* 47, 315-331.

- Nielsen, R., Weber, J. H. 1959. Vapor-Liquid equilibria at subatmospheric pressures. Binary and ternary systems containing ethyl alcohol, benzene, and n-heptane. *J. Chem. Eng. Data.* 14, 145-151.
- Ochi, K., Lu, B. C. 1977. Determination and correlation of binary vapor-liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilib.* 1, 185-200.
- Oh, J., Han, K., Park, S. 2006. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria at  $T = 333.15$  K and excess molar volumes at  $T = 298.15$  K for ethanol + dimethyl carbonate (DMC), DMC + 1-propanol, and DMC + 1-butanol. *J. Chem. Eng. Data.* 51, 1852-1855.
- Oracz, P., Goral, M., Wilczek-Vera, G., Warycha, S. 1995. Vapour-liquid equilibria. VIII. The ternary system cyclohexane-methanol-acetone at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 112, 291-306.
- Orchillés, A. V., Miguel, P. J., Vercher, E., Martínez-Andreu, A. 2008. Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 2426-2431.
- Orchilles, A. V., Miguel, P. J., Vercher, E., Martínez-Andreu, A. 2015. Isobaric vapor-liquid and liquid-liquid equilibria for chloroform + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 1209-1214.
- Ortega, J., Espiau, F., Wisniak, J. 2010. New parametric model to correlate the Gibbs excess function and other thermodynamic properties of multicomponent systems. Application to binary systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 406-421.
- Pavlivcek, J., Andresova, A., Bogdanic, G., Wichterle, I. 2013. Vapour-liquid equilibria in binary and ternary systems composed of 2, 3-dimethylbutane, diisopropyl ether, and 3-methyl-2-butanone at 313.15, 323.15 and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 344, 59-64.
- Pavlova, A. A.; Obukhova, L.Y.; Nikolaev, E. S. 1975. *Osnovnoi Organ. Sintez. I. Neptekhim.* 4.
- Peng, D., Wang, Z., Benson, G. C., Lu, B. C. 2001. Excess enthalpies and (vapour+ liquid) equilibrium for (oxygenated additive+ n-alkane). *J. Chem. Thermodyn.* 33, 83-93.
- Perez, N., Fernandez, L., Ortega, J., Toledo, F. J., Wisniak, J. 2012. Correlation and prediction of mixing thermodynamic properties of ester-containing systems, Ester + alkane and ester + ester binary systems and the ternary dodecane + ethyl pentanoate + ethyl ethanoate. *J. Chem. Thermodyn.* 54, 41-48.
- Pflug, H. D., Pope, A. E., Benson, G. C. 1968. Heats of mixing of normal alcohols at 25 deg C. *J. Chem. Eng. Data.* 13, 408-410.
- Pineiro, A., Olvera, A., Garcia-Miaja, G., Costas, M. 2001. Excess molar enthalpies of tetrahydrofuran or diisopropyl ether+ 1-alkanols at 298.15 K, using a newly designed flow mixing cell for an isothermal microcalorimeter. *J. Chem. Eng. Data.* 46, 1274-1279.
- Pope, A. E., Pflug, H. D., Dacre, B., Benson, G. C. 1967. Molar excess enthalpies of binary n-alcohol systems at 25 C. *Can. J. Chem.* 45, 2665-2674.

- Psutka, S., Wichterle, I. 2005. Vapor-liquid equilibria in the binary and ternary systems composed of 2-methylpentane, 3-methyl-2-butanone and 3-methyl-2-butanol. *J. Chem. Eng. Data.* 50, 1338-1342.
- Radhamma, M., Liao, W., Venkatesu, P., Rao, M. P., Lee, M., Lin, H. 2008. Excess enthalpies of dimethylsulfoxide with substituted benzenes at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 264, 23-28.
- Ramalho, R. S., Ruel, M. 1968. Heats of Mixing for Binary Systems, n-Alkanes + n-Alcohols and n-Alcohols alcohols. *Can. J. Chem. Eng.* 46, 456-461
- Reich, R., Cartes, M., Segura, H., Wisniak, J. 2000. Isobaric vapor-liquid equilibria in the systems ethyl 1,1-dimethylethyl ether+ hexane and+ heptane. *Phys. Chem. Liq.* 38, 217-232.
- Reich, R., Cartes, M., Wisniak, J., Segura, H. 1999. Phase equilibria in the ternary system hexane+ ethyl 1, 1-dimethylethyl ether+ heptane. *Fluid Phase Equilib.* 154, 99-108.
- Renon, H., Prausnitz, J. M. 1968. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 14, 135-144.
- Ridgway, K., Butler, P. A. 1967. Physical properties of the ternary system benzene-cyclohexane-hexane. *J. Chem. Eng. Data.* 12, 509-515.
- Roach, M., Van Ness, H. C. 1984. Excess thermodynamic functions for ternary system excess enthalpy and excess entropy for ethanol + chloroform + 1,4-dioxane at 50°C. *J. Chem. Eng. Data.* 29, 181-183.
- Rodriguez-Nunez, E., Paz-Andrade, M., Jimenez, E., Bravo, R. 1985. Thermodynamic properties of (a xylene+ an n-alkanol) II. Excess molar enthalpies at 298.15 K for 1-propanol, 1-butanol, and 1-pentanol. *J. Chem. Thermodyn.* 17, 23-28.
- Romano, E., Trenzado, J. L., Gonzalez, E., Matos, J. S., Segade, L., Jimenez, E. 2003. Thermophysical properties of four binary dimethyl carbonate+ 1-alcohol systems at 288.15-313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 211, 219-240.
- Segovia, J. J., Martin, M. C., Vega-Maza, D., Chamorro, C. R., Villamanan, M. A. 2009. Thermodynamics of biofuels: Excess enthalpies for binary mixtures involving ethyl 1,1-dimethylethyl ether and hydrocarbons at different temperatures using a new flow calorimeter. *J. Chem. Thermodyn.* 41, 759-763.
- Segura, H., Lam, E., Reich, R., Wisniak, J. 2001. Isobaric phase equilibria in the binary systems ethyl 1, 1-dimethylethyl ether+ 1-hexene and+ cyclohexene at 94.00 kPa. *Phys. Chem. Liq.* 39, 43-54.
- Segura, H., Wisniak, J., Galindo, G., Reich, R. 2002. Phase equilibria in the systems 1-hexene+ heptane and 1-hexene+ ethyl 1, 1-dimethylethyl ether+ heptane at 94.00 kPa. *Phys. Chem. Liq.* 40, 67-81.
- Shen, S., Wang, Y., Shi, J., Benson, G. C., Lu, B. C. 1992. Excess enthalpies of the systems acetone+ ethyl acetate and cyclohexane+ cyclohexanone. *J. Chem. Eng. Data.* 37, 400-402.
- Singh, K., Kalra, K., Maken, S., Gupta, V. 1996. Excess molar enthalpies of mixing of 1-propanol or 2-propanol with aromatic hydrocarbons at 308.15 K in terms of an association model. *Fluid Phase Equilib.* 119, 175-190.



- Singh, P. P., Malik, R., Maken, S., Acree, W. E., Tucker, S. A. 1990. Thermochemical investigations of associated solutions. 10. Excess enthalpies and excess volumes of ternary acetone+ bromoform+ n-hexane mixtures. *Thermochim. Acta.* 162, 291-309.
- Spencer, C. F., Danner, R. P. 1972. Improved equation for prediction of saturated liquid density. *J. Chem. Eng. Data.* 17, 236-241.
- Stokes, R., Adamson, M., Richards, A. 1979. Excess enthalpies of 2, 2, 4-trimethylpentane with several alcohols at low mole fractions of 2, 2, 4-trimethylpentane. *J. Chem. Thermodyn.* 11, 303-304.
- Tan, T. C., Tan, R., Soon, L. H., Ong, S. H. P. 2005. Prediction and experimental verification of the effect of salt on the vapour-liquid equilibrium of ethanol/1-propanol/water mixture. *Fluid Phase Equilib.* 234, 84-93.
- Tsonopoulos, C. 1974. An empirical correlation of second virial coefficients. *AIChE J.* 20, 263-272.
- Tu, C., Wu, Y., Liu, T. 1997a. Vapor-liquid equilibria of the ternary system methanol+ acetone+ methyl vinyl ketone at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilib.* 131, 181-188.
- Tu, C., Wu, Y., Liu, T. 1997b. Isobaric vapor-liquid equilibria of the methanol, methyl acetate and methyl acrylate system at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilib.* 135, 97-108.
- Van Ness, H. C. 1995. Thermodynamics in the treatment of (vapor+ liquid) equilibria. *J. Chem. Thermodyn.* 27, 113-134.
- Van Ness, H. C., Byer, S. M., Gibbs, R. E. 1973. Vapor-Liquid equilibrium, Part I. An appraisal of data reduction methods. *AIChE J.* 19, 238-244.
- Villamañan, M., Casanova, C., Roux, A., Grolier, J. 1982. Calorimetric investigation of the interactions between oxygen and hydroxyl groups in (alcohol+ ether) at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1982;14, 251-258.
- Wang, C., Chen, H., Tu, C. 2005. Densities, viscosities, and refractive indices for binary and ternary mixtures of ethanol, 2-methylpropan-2-ol, and 2, 2, 4-trimethylpentane. *J. Chem. Eng. Data.* 50, 1687-1693.
- Wang, J., Bao, Z. 2013. Investigation on vapor-liquid equilibrium for 2-propanol+ 1-butanol+ 1-pentanol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 341, 30-34.
- Wang, Q., Zeng, H., Song, H., Liu, Q., Yao, S. 2010. Vapor- Liquid equilibria for the ternary system acetonitrile+ 1-propanol+ dimethyl sulfoxide and the corresponding binary systems at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 5271-5275.
- Wang, Z., Benson, G. C., Lu, B. C. 2004a. Excess molar enthalpies of binary mixtures of 1-hexene with some cyclic and aromatic hydrocarbons at 298.15 K. *Thermochim. Acta.* 414, 31-33.
- Wang, Z., Benson, G. C., Lu, B. C. 2004b. Excess enthalpies of binary mixtures of 1-hexene with some n-alkanes at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 49, 311-312.
- Wang, Z., Horikawa, Y., Benson, G. C., Lu, B. C. 2001. Excess enthalpies of the ternary mixtures, diisopropylether+n-octane+ (n-heptane or n-dodecane) at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 181, 215-224.

- Wei, S., Zhang, J., Dong, L., Tan, S., Wang, P., Fu, X., Qi, Y. 2010. Isobaric vapor-liquid equilibria for water+ n-propanol+ n-butanol ternary system at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilib.* 297, 72-76.
- Wilson, G. M. 1964. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 127-130.
- Wisniak, J. 1993a. A new test for the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1531-1533.
- Wisniak, J. 1993b. Isobaric vapor-liquid equilibria in the ternary system acetonitrile+ methyl acetate+ propyl bromide. *J. Chem. Eng. Data.* 38, 296-298.
- Wisniak, J., Apelblat, A., Segura, H. 1997a. An assessment of thermodynamic consistency test for vapor liquid equilibrium data. *Phys. Chem. Liq.* 35, 1-58.
- Wisniak, J., Embon, G., Shafir, R., Segura, H., Reich, R. 1997b. Isobaric vapor-liquid equilibria in the systems methyl 1, 1-dimethylethyl ether+ octane and heptane+ octane. *J. Chem. Eng. Data.* 42, 1191-1194.
- Wisniak, J., Fishman, E., Shaulich, R., Reich, R., Segura, H. 1998. Phase Equilibria in the ternary System methyl 1, 1-dimethylethyl ether+ hexane+ octane. *J. Chem. Eng. Data.* 43, 307-311.
- Wisniak, J., Magen, E., Shachar, M., Zeroni, I., Reich, R., Segura, H. 1997c. Isobaric vapor-liquid equilibria in the systems methyl 1,1-dimethylethyl ether + hexane and + heptane. *J. Chem. Eng. Data.* 42, 243-247.
- Wisniak, J., Magen, E., Shachar, M., Zeroni, I., Reich, R., Segura, H. 1997. Phase equilibria in the systems hexane + heptane and methyl 1,1-dimethylethyl ether + hexane + heptane. *J. Chem. Eng. Data.* 42, 458-462.
- Wisniak, J., Tamir, A. 1987. Vapor-liquid equilibria in the ternary systems water-formic acid-acetic acid and water-acetic acid-propionic acid. *J. Chem. Eng. Data.* 32, 291-293.
- Woycicki, W. 1975. Excess enthalpies of binary mixtures containing unsaturated aliphatic hydrocarbons 1. n-Alkene+ n-alkane. *J. Chem. Thermodyn.* 7, 77-81.
- Yuan, K. S., Ho, J. C., Koshpande, A., Lu, B. C. 1963. Vapor-liquid equilibria. *J. Chem. Eng. Data.* 8, 549-559.
- Yuan, L., Wang, L., Bai, P. 2013. Isobaric vapor-liquid equilibrium of binary and ternary systems with 2-ethoxyethanol+ ethylbenzene+dimethyl sulfoxide. *J. Chem. Eng. Data.* 58, 3216-3221.
- Zarei, H. A. 2006. Excess molar enthalpies of 1,2-propanediol + alkan-1-ols (C1-C6) and their correlations at 298.15 K and ambient pressure (81.5 kPa). *J. Chem. Eng. Data.* 51, 1597-1601.
- Zhao, S., Bai, P., Sun, C. 2014. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary and ternary systems with toluene, 2-methoxyethanol and dimethyl sulfoxide at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 375, 37-44.
- Zhu, S., Shen, S., Benson, G. C., Lu, B. 1994. Excess molar enthalpies of methyl tert-butyl ether+(cyclohexane or 2, 3-dimethylbutane)+ n-decane ternary mixtures at 298.15 K. *Thermochim. Acta.* 235, 161-169.

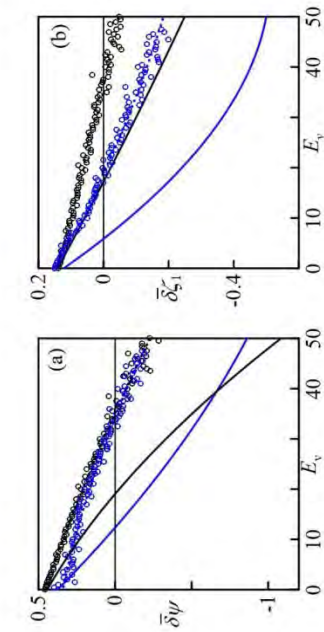
**Table 1.** Results of the proposed test and the Wisniak and Tamir test for a set of 50 ternaries and two quaternaries. %R indicated the percentage of rejected data by Wisniak and Tamir test.

N°	System	Ternary systems				Wt%	%
		$\bar{\delta}_{ij}$	$\delta_{ij}^*$	$\delta_{ij}^*$	?		
1	1-Hexene(1)+Ethyl tert-butyl ether(2)+Heptane(3)	0.47	0.097	0.074	v	0.0	
2	Cyclohexane(1)+Methanol(2)+Acetone(3)	0.25	0.134	0.049	v	0.0	
3	1-Hexene(1)+Hexane(2)+2-Pentanol(3)	-0.02	0.141	0.156	nv	37.2	
4	1-Hexene(1)+Hexane(2)+Ethyl butanoate(3)	0.29	0.059	0.045	v	35.7	
5	2-Ethoxyethanol(1)+Ethylbenzene(2)+ Dimethylsulfoxide(3)	0.91	-0.089	-0.094	nv	63.3	
6	1-Butanol(1)+Hexane(2)+1-Chlorobutane(3)	0.22	0.145	-0.010	nv	51.1	
7	Methanol(1)+Methyl ethanoate(2)+Methyl acrylate	-2.62	-4.721	-4.817	nv	87.9	
8	Cyclohexane(1)+Methanol(2)+Hexane(3)	0.30	0.040	0.056	v	3.5	
9	Water(1)+1-Propanol(2)+1-Pentanol(3)	13.4	0.243	0.283	v	9.0	
10	1,1-Dimethylethyl methyl ether(1)+Heptane(2)+Octane(3)	0.11	0.266	0.070	v	16.7	
11	tert-Butyl methyl ether(1)+tert-Butanol(2)+Isocetane(3)	-0.26	0.069	0.081	nv	56.7	
12	tert-Butyl methyl ether(1)+tert-Butanol(2)+Isocetane(3)	-0.19	0.053	0.090	nv	9.4	
13	tert-Butyl methyl ether(1)+tert-Butanol(2)+Isocetane(3)	-0.12	0.056	0.107	nv	26.7	
14	Cyclohexane(1)+Methanol(2)+Hexane(3)	-0.45	-0.10	0.080	nv	19.0	
15	Methanol(1)+Acetone(2)+Methyl vinyl ketone(3)	0.31	0.070	0.036	v	0.0	
16	Hexane(1)+Ethyl tert-butyl ether(2)+Heptane(3)	0.32	0.033	0.032	v	7.0	
17	2-Propanol(1)+1-Butanol(2)+1-Pentanol(3)	0.44	0.125	0.056	v(*)	30.0	
18	Toluene(1)+2-Methoxyethanol(2)+ Dimethylsulfoxide(3)	0.82	0.866	0.813	v	0.0	
19	Water(1)+1-Butanol(2)+p-Xylene(3)	-0.43	0.180	-0.105	nv	45.2	
20	Water(1)+1-Butanol(2)+Toluene(3)	-2.08	-0.033	-0.392	nv	68.3	
21	2,3-Dimethylbutane(1)+Diisopropyl ether(2)+ 3-Methyl-2-butanone(3)	0.32	0.041	0.035	v	14.8	
Quaternary systems							
22	Formaldehyde(1)+1,3-Dioxolane(2)+Water(3)	-1.37	-2.050	-0.124	nv	43.2	
23	2,3-Dimethylbutane(1)+Diisopropyl ether(2)+ 3-Methyl-2-butanone(3)	0.12	0.038	0.030	v	1.2	
24	Acetone(1)+Methanol(2)+Water(3)	-0.92	-0.146	-0.169	nv	71.7	
25	2-Ethoxy-2-methylbutane(1)+Methanol(2)+Water(3)	-0.17	0.062	0.080	nv	10.1	
26	2-Ethoxy-2-methylbutane(1)+Ethanol(2)+Water(3)	-0.21	0.043	0.037	nv	24.5	
27	iso-Butanol(1)+Isobutyl ethanoate(2)+1-Hexanol(3)	0.54	0.245	0.250	v	0.0	
28	Dibutyl ether(1)+Ethanol(2)+Toluene(3)	-4.81	-0.189	-0.029	nv	81.8	
29	Diisopropyl ether(1)+1-Propanol(2)+Toluene(3)	-1.24	-0.142	-0.109	nv	38.2	
30	Methyl tert-butyl ether(1)+Acetone(2)+ Cyclohexane(3)	0.24	0.056	0.114	v	0.0	
31	Water(1)+1-Propanol(2)+1-Butanol(3)	-0.20	0.0801	-0.057	nv	38.1	
32	Ethyl ethanoate(1)+Hexane(2)+Acetone(3)	0.19	-0.028	0.038	nv	20.2	
33	2-Methylpentane(1)+3-Methyl-2-butanone(2)+3-Methyl-2-butanol(3)	0.84	0.220	0.133	v	34.6	
34	2-Methylpentane(1)+3-Methyl-2-butanone(2)+3-Methyl-2-butanol(3)	1.65	0.170	0.098	v	0.0	
35	Diisopropyl ether(1)+1-Propanol(2)+Butyl propanoate(3)	0.34	0.060	0.078	v	7.3	
36	Acetonitrile(1)+1-Propanol(2)+ Dimethylsulfoxide(3)	-2.01	-0.501	-0.497	nv	35.7	
37	Propyl vinyl ether(1)+Ethanol(2)+Isocetane(3)	-1.38	-0.070	-0.032	nv	74.5	
38	Diisopropyl ether(1)+2-Propanol(2)+ 3-Methyl-1-butanol(3)	0.55	1.163	1.115	v	0.0	
39	Ethanol(1)+2-Butanone(2)+Butyl propanoate(3)	0.62	0.384	0.398	v	41.0	
40	2-Propanol(1)+2-Butanone(2)+Butyl propanoate(3)	0.52	0.438	0.441	v	51.0	
41	Benzene(1)+Cyclohexane(2)+1-Propanol(3)	0.05	0.176	0.186	v	11.5	
42	Benzene(1)+Cyclohexane(2)+1-Propanol(3)	0.00	0.159	0.172	v	7.8	
43	Methyl tert-butyl ether(1)+Hexane(2)+Octane(3)	0.33	0.474	0.433	v	20.0	
44	Methyl tert-butyl ether(1)+3-Methylpentane(2)+t-Butanol(3)	0.14	0.095	0.114	v	30.1	
45	Ethanol(1)+Benzene(2)+Heptane(3)	-0.28	0.094	-0.004	nv	10.4	
46	Carbon tetrachloride(1)+Cyclohexane(2)+2-Propanol(3)	-0.31	-0.037	0.119	nv	58.6	
47	Acetonitrile(1)+Methyl ethanoate(2)+ Bromopropane(3)	-0.40	0.023	-0.071	nv	21.6	
48	Acetonitrile(1)+Hexane(2)+Cyclohexane(3)	0.23	0.159	0.011	v	0.0	
49	Hexane(1)+Benzene(2)+1-Butanol(3)	-0.14	0.213	0.150	nv	40.4	

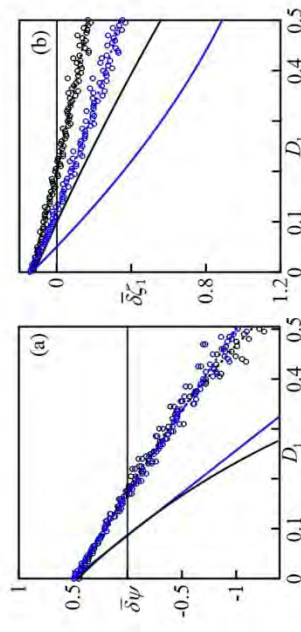
\*One data was eliminated to get this result. <sup>1</sup>Segura et al. H. 2002; <sup>2</sup>Oracz et al. 1995; <sup>3</sup>Martuflo et al. 2012; <sup>4</sup>Yuan et al.; 2013; <sup>5</sup>Dominguez et al., 1999; <sup>6</sup>Tu et al. 1997a; <sup>7</sup>Goral et al. 2000; <sup>8</sup>Asensi et al. 2002; <sup>9</sup>Wisniak et al., 1997; <sup>10</sup>Bernatova et al. 2001; <sup>11</sup>Goral et al., 1997; <sup>12</sup>Tu et al.; 1997b; <sup>13</sup>Reich et al., 1999; <sup>14</sup>Wang and Bao, 2013; <sup>15</sup>Zhao et al., 2014; <sup>16</sup>Gomis et al., 2014; <sup>17</sup>Gomis et al., 2015; <sup>18</sup>Pavliceck et al., 2013; <sup>19</sup>Iglesias et al., 1999; <sup>20</sup>Arce et al., 2005; <sup>21</sup>Munoz et al., 2005; <sup>22</sup>Kwak et al., 2007; <sup>23</sup>Hwang et al., 2009; <sup>24</sup>Mejia et al., 2008; <sup>25</sup>Wei et al., 2010; <sup>26</sup>Acosta et al., 2002; <sup>27</sup>Psutka et al., 2005; <sup>28</sup>Lladosa et al., 2006; <sup>29</sup>Wang et al., 2010; <sup>30</sup>Hwang et al., 2007; <sup>31</sup>Lladosa et al., 2010; <sup>32</sup>Kurihara et al., 1997; <sup>33</sup>Wisniak et al., 1998; <sup>34</sup>Gabalidon et al., 2000; <sup>35</sup>Nielsen et al., 1959; <sup>36</sup>Yuan et al., 1963; <sup>37</sup>Wisniak, 1993; <sup>38</sup>Goral et al., 1992; <sup>39</sup>Govindaswamy et al., 1976; <sup>40</sup>Li et al., 2013; <sup>41</sup>Koshelkov et al., 1971; <sup>42</sup>Pavlova et al., 1975.

## CAPITULO 3: Resultados de la investigación

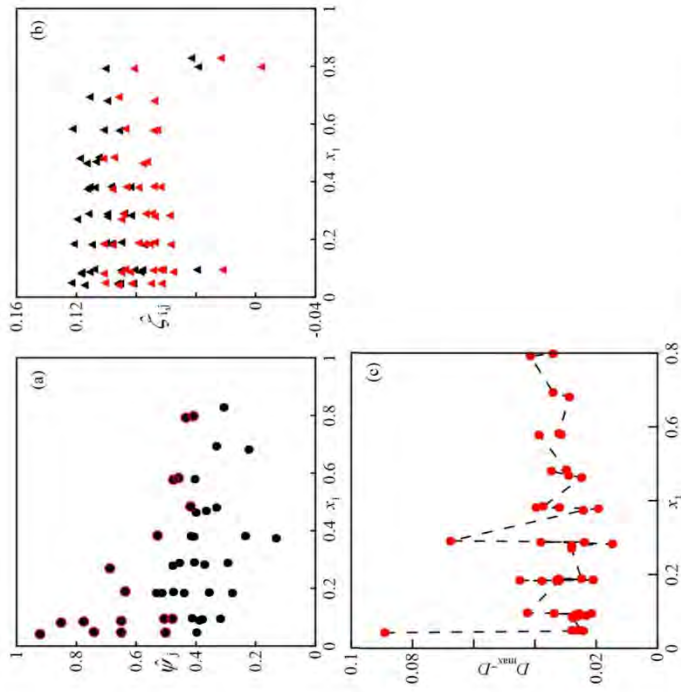




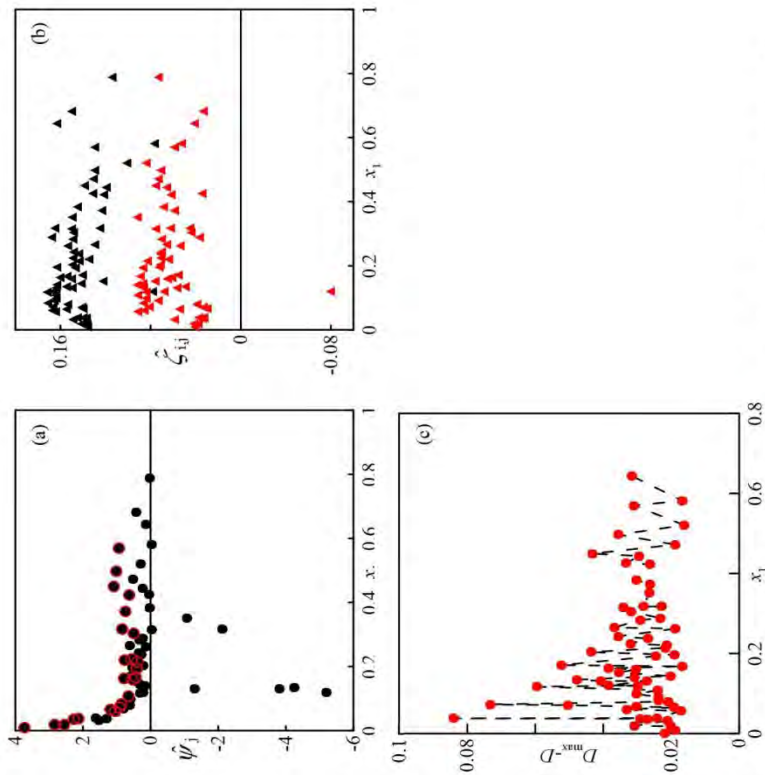
**Figure 5.** Plots of the relation between the evaporation factor,  $E_v$ , in the pressure measurement and the consistency global parameters of the: *integral-form*, (a) and the *differential-form* (b). (—) iso- $p$  and (—) iso- $T$  systems with systematic error, (O) iso- $p$  and (O) iso- $T$  systems with random error.



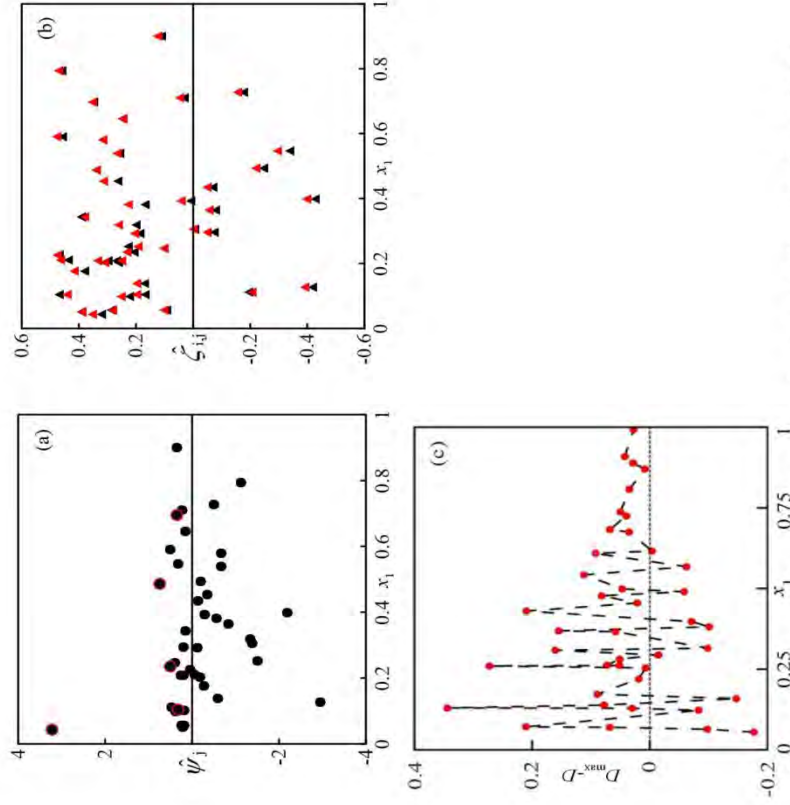
**Figure 6.** Plots of the relation between the drag factor,  $D_1$ , in the pressure measurement and the consistency global parameters of the: *integral-form*, (a) and the *differential-form* (b). (—) iso- $p$  and (—) iso- $T$  systems with systematic error, (O) iso- $p$  and (O) iso- $T$  systems with random error.



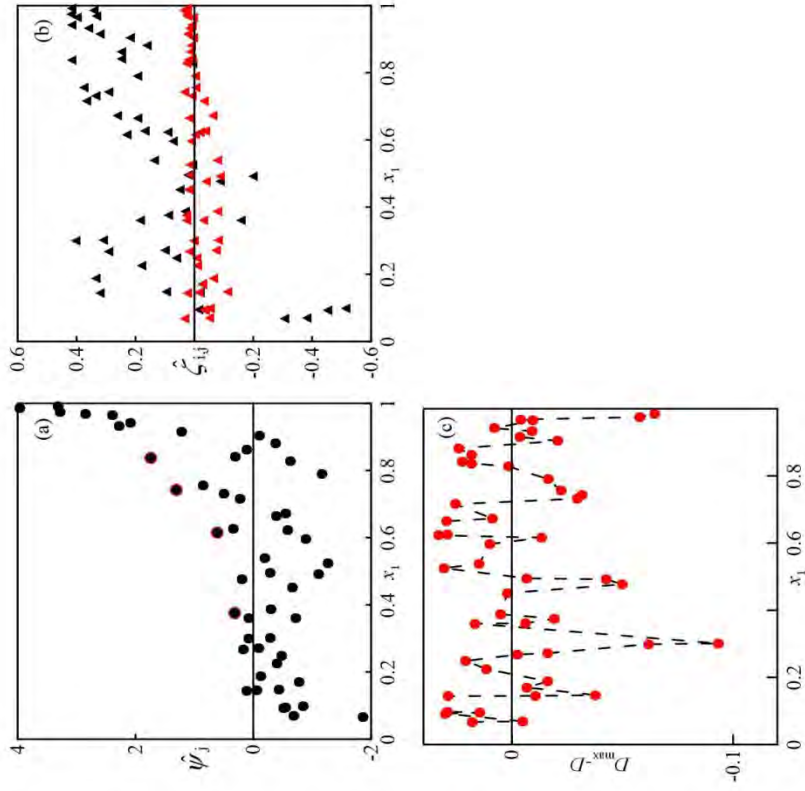
**Figure 7.** Results of the consistency test obtained for 1-hexene(1)+Ethyl tertbutyl ether(2)+Heptane(3) system. (a) *integral-form* (●); (○) mark of pseudo-consistent points. (b) *differential-form*, (c) (▲),  $\hat{\zeta}_1$ ; (▲),  $\hat{\zeta}_2$ ; (●) values of Wisniak test.



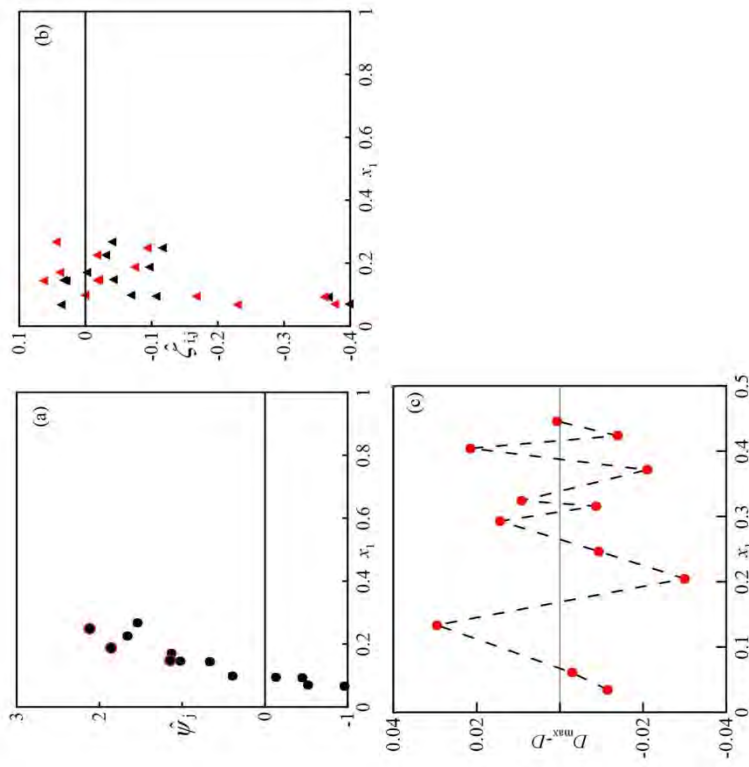
**Figure 8.** Results of the consistency test obtained for Cyclohexane(1)+Methanol(2)+Acetone(3). (a) *integral-form*: (●), values; (○) mark of pseudo-consistent points. (b) *differential-form*, (c) (●), (○), (●) values by Wisniak-Tamir test.



**Figure 9.** Results of the consistency test obtained for 1-hexene(1)+hexane(2)+2-pentanol(3). (a) *integral-form*: (●), values; (○) mark of pseudo-consistent points. (b) *differential-form*, (c) (●), (○), (●) values by Wisniak-Tamir test.

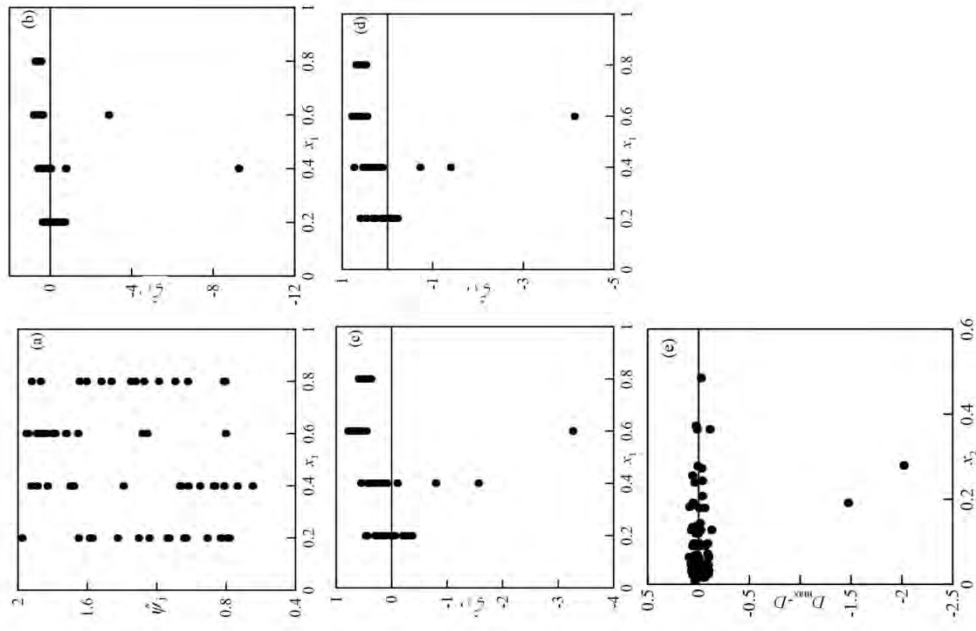


**Figure 11.** Results of the consistency test obtained for butanol(1)+hexane(2)+1-chlorobutane(3). (a) *integral-form*: (●), values; (○) mark of pseudo-consistent points. (b) *differential-form*, (c) (●), (○), (●), (○) values by Wisniak-Tamir test.

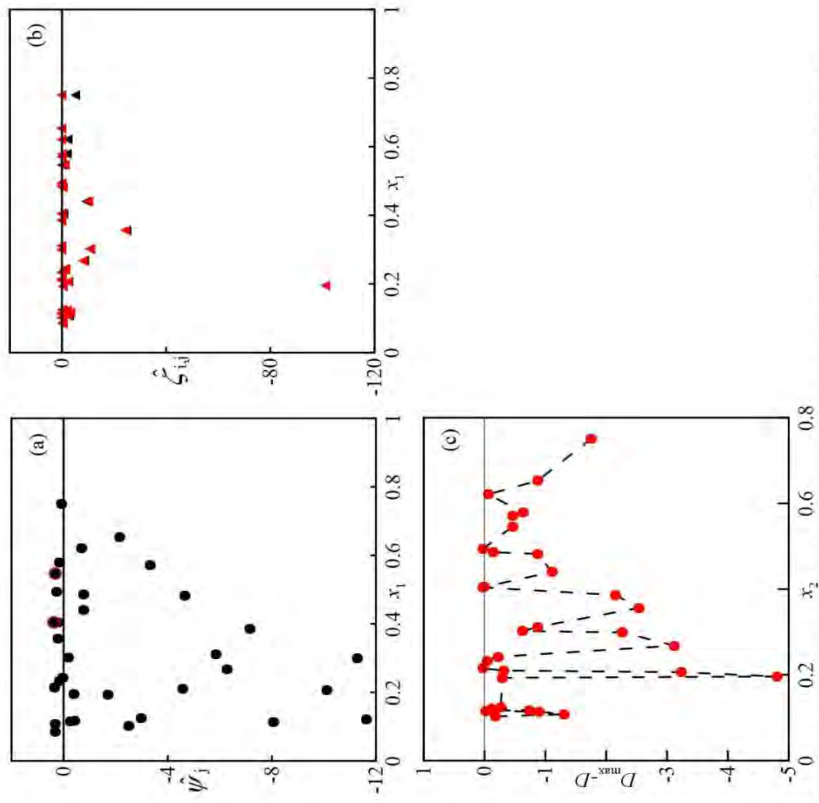


**Figure 10.** Results of the consistency test obtained for 2-ethoxyethanol(1)+ethylbenzene(2)+dimethylsulfoxide(3). (a) *integral-form*: (●), values; (○) mark of pseudo-consistent points. (b) *differential-form*, (c) (●), (○), (●), (○) values by Wisniak-Tamir test.

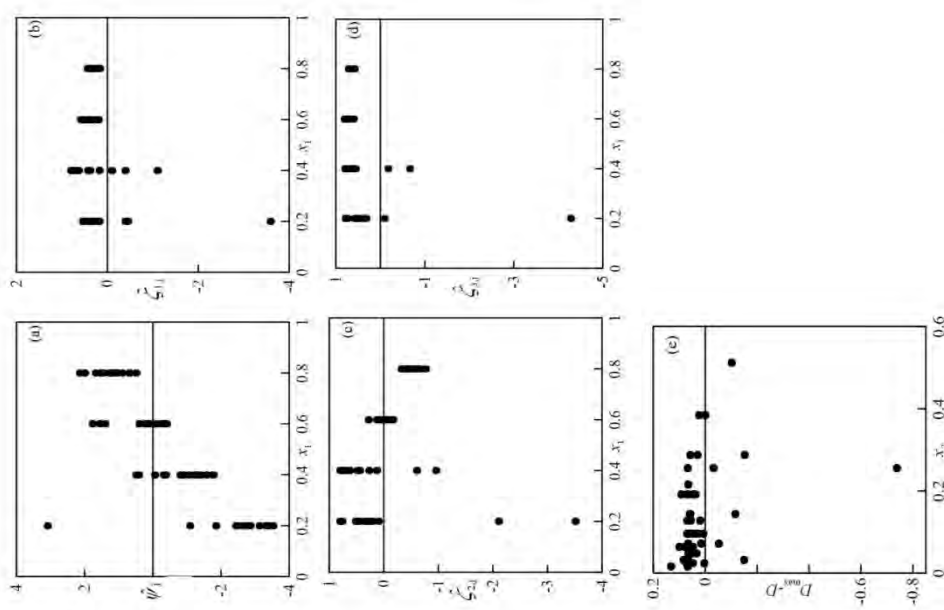




**Figure 13.** Results of the proposed consistency test for the quaternary water+ethanol+1-propanol+1-butanol by Koshelkov et al.<sup>68</sup> (a) *integral-form*, (b) *differential-form* (compound 1) (c) *differential-form* (compound 2) (d) *differential-form* (compound 3). (e) Results by Wisniak-Tamir test.



**Figure 12.** Results of the consistency test obtained for methanol(1)+Methyl ethanoate(2)+Methyl acrylate(3). (a) *integral-form*: (●), values; (○) mark of pseudo-consistent points. (b) *differential-form*, (c) (●),  $\hat{\zeta}_1$ ; (●),  $\hat{\zeta}_2$ ; (●) values by Wisniak-Tamir test.



**Figure 14.** Results of the proposed consistency test for the quaternary acetone(1)+chloroform(2)+methanol(3)+ethanol(4) published by Pavlova et al.<sup>69</sup> (a) integral-form, (b) differential-form (compound 1) (c) differential-form (compound 2) (d) differential-form (compound 3). (e) Results by Wisniak-Tamir test.

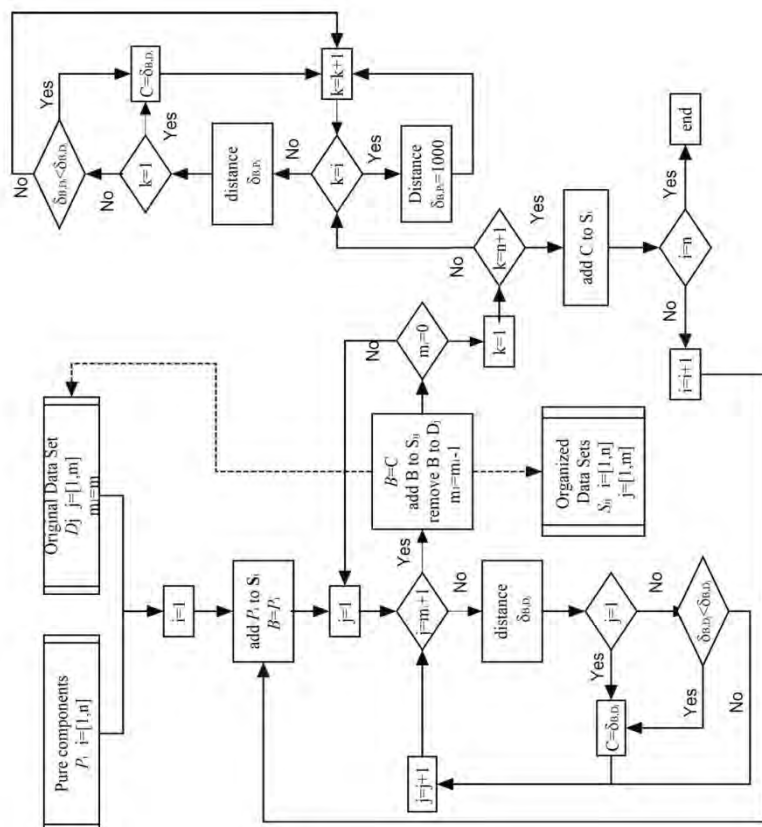


Figure D1. Scheme of the algorithm used to organize the data sets.

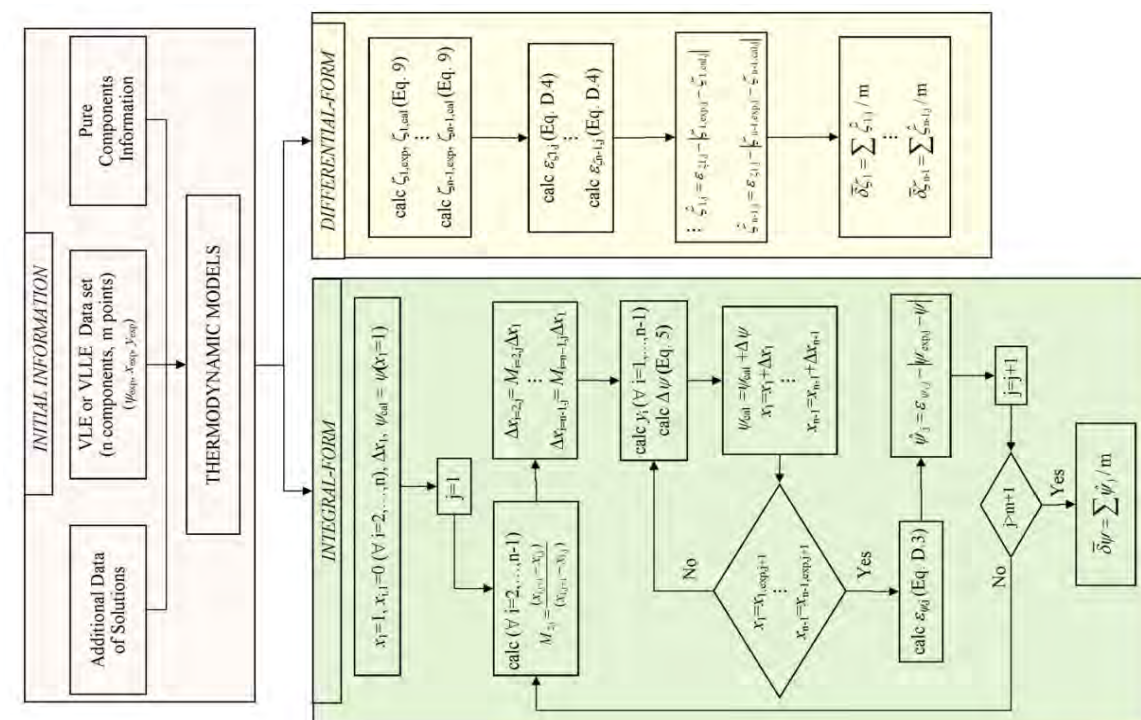


Figure 1. Flow-chart indicating the procedure to use the proposed consistency test

# S1. References used in the modeling of the systems in Table 1 by Eq. 17-27.

## Data of VLE for ternary systems

Gomis et al., 2014; Han et al., 2007; Hwang et al., 2007; Lladosa et al., 2007; Lladosa et al., 2008; Loras et al., 1999; Mejia et al., 2008b; Mun and Lee, 1999; Orchilles et al., 2015; Wang and Bao, 2013; Wisniak and Tamir, 1987.

## Data of VLE for binary systems

Belabbaci et al., 2012; Belabbaci et al., 2015; Crippwell et al., 2015; Didaoui-Nemouchi et al., 2007; Gu and Hou, 2000; Guzman et al., 1981; Han et al., 2007; Hwang et al., 2007; Hwang et al., 2007; Iliuta et al., 1996; Lladosa et al., 2007; Lladosa et al., 2008; Loras et al., 1999; Mann and Shemilt, 1963a; Mann and Shemilt, 1963b; Martinez et al., 2008; Mun and Lee, 1999; Ochi and Lu, 1977; Oh et al., 2006; Ridgway and Butler, 1967; Tan et al., 2005; Villamañan et al., 1982; Wang and Bao, 2013; Wisniak et al., 1997; Wisniak and Tamir, 1987; Yuan et al., 1963.

## Data of LLE for ternary systems

Gomis et al., 2014; Hwang et al., 2007; Orchilles et al., 2015.

## Data of LLE for binary systems

Gomis et al., 2014; Hwang et al., 2007; Orchilles et al., 2015.

## Data of hE for ternary systems

Hwang et al., 2007; Kwaterski et al., 2005; Ridgway and Butler, 1967; Singh et al., 1990; Wang et al., 2001; Zhu et al., 1994.

## Data of hE for binary systems

Aguilar et al., 2012; Bhardwaj et al., 1999; Bich et al., 1999; Comelli et al., 2006; Davis et al., 1995; Didaoui-Nemouchi et al., 2007; Hwang et al., 2007; Kammerer and Lichtenhaler, 1998; Kurihara et al., 2001; Kwaterski et al., 2005; Oh et al., 2006; Peng et al., 2001; Pineiro et al., 2001; Rodriguez-Nunez et al., 1985; Romano et al., 2003; Shen et al., 1992; Singh et al., 1990; Stokes et al., 1979; Wang et al., 2001; Zarei et al., 2006; Zhu et al., 1994.

## Data of vE for binary systems

Comelli et al., 2002; Comelli et al., 2006; Gonzalez-Olmos et al., 2007; Gonzalez-Olmos et al., 2010; Han et al., 2007; Hwang et al., 2007; Kammerer and Lichtenhaler, 1998; Kwaterski et al., 2005; Ridgway and Butler, 1967; Romano et al., 2003; Shen et al., 1992; Singh et al., 1990; Wang et al., 2005;



### 3.6.3. Conclusiones del artículo 7

El test de consistencia que se recoge en el *artículo 7* es aplicable para sistemas en equilibrio líquido-vapor (ELV) y líquido-líquido-vapor (ELLV) con cualquier número de componentes, siempre y cuando todas las especies sean volátiles. El desarrollo del método resulta de una extensión del recogido en el *artículo 6* de esta Memoria. Esta herramienta permite comprobar la calidad de datos experimentales, en conjunción con el modelo de correlación utilizado, y supone una condición necesaria y suficiente para verificar la consistencia termodinámica. Al contar con tantas funciones de inconsistencia como resultan, de acuerdo a los grados de libertad que corresponde a cada sistema, el método propuesto asegura una valoración completa del conjunto *datos-modelo*, no siendo necesario el uso de otros métodos/test.

En la actualidad el test más utilizado para valorar datos de sistemas multicomponentes (McDermot y Ellis) no actúa de forma adecuada, ya que es incapaz de recoger todos los errores que se dan, especialmente los sistemáticos. Además, el resultado de dicho test no es “punto-a-punto” sino entre pares de puntos y varía de forma crítica dependiendo de cómo se organicen los datos. Este factor (la organización) es importante también en el test propuesto, pero en grado inferior, ya que el test de McDermot y Ellis supone una diferenciación numérica, mientras que el propuesto utiliza o bien una integración, o bien aplicación directa de los datos.

Otra ventaja adicional del método propuesto es el empleo de medidas experimentales en lugar de los coeficientes de actividad. Esto permite formular los límites de error de manera más objetiva. Además, también puede ser aplicado a sistemas con miscibilidad parcial. Es cierto que, al aumentar el número de componentes, la dificultad de modelar los datos es mayor, así como la aplicación del test. No obstante, esto no hace sino resaltar la capacidad de un método de comprobación riguroso, ya que esta versión forma parte de un método global, basado en los mismos principios que el anterior, considerándosele como una **extensión** que todavía necesita generalizarse.

### 3.7. Generalización del método para su aplicación a cualquier tipo de equilibrio de fases. Análisis de ELL, ESL y ELV con un compuesto no-volátil

En capítulos precedentes se describió el método y análisis de la consistencia de los datos de equilibrio de fases, limitándonos a casos frecuentes recogidos en literatura

y que corresponden a los más fáciles de medir: soluciones de compuestos volátiles en equilibrio líquido-vapor. No obstante, la realidad de la temática es compleja y existen otros equilibrios entre fases que deben ser estudiados. Pueden darse equilibrios de fases con cualquiera de los estados de agregación: sólido-líquido, sólido-vapor,..., además de los ya analizados, aquellos que, en el mismo estado de agregación, muestran diferentes fases, debido a fenómenos de inestabilidad (líquido-líquido, sólido-sólido). Además, aunque aquí se esté considerando siempre la existencia de dos fases diferentes, en la práctica el número de ellas puede ser superior (por ej.: sólido-sólido-líquido, sólido-líquido-líquido, sólido-líquido-vapor,...). Esto ocurre cuando existan suficientes componentes en el sistema como para que el número de grados de libertad sea igual o mayor que cero. El interés científico e industrial de este tipo de equilibrios es importante, aumentando día a día. El equilibrio sólido-líquido, por ejemplo, tiene una importancia en los procesos de cristalización, con aplicación directa en la industria farmacéutica, entre otras muchas. Además, actualmente, con la implantación de los principios de la denominada *Química-verde* muchas operaciones de separación que antes eran poco consideradas (prevalecía la destilación) han cobrado mucho interés, destacar especialmente la extracción líquido-líquido. También la extracción sólido-líquido o la purificación por cristalización son opciones viables para llevar a cabo ciertas separaciones industriales. Así, el desarrollo de los Deep Eutectic Solvents (DES), que supone conseguir un solvente adecuado “jugando” con el equilibrio sólido-líquido de diferentes mezclas. El método de consistencia termodinámica que se propone en esta última parte del **bloque III** es aplicable a cualquiera de estos casos.

### 3.7.1. Descripción y objetivos del artículo 8

El *artículo 8* que se muestra a continuación, como fruto de la investigación realizada, recoge los detalles del método de consistencia propuesto a equilibrios de fases de diferentes tipologías. Aunque se aplican a soluciones binarias, el método es fácilmente extensible a ternarias, y otras de mayor número de componentes, como se demostró en los casos planteados anteriormente. En concreto se abarcan tres casos: el primero, el de ELV donde se incluye un compuesto no-volátil como parte de la disolución. Para este tipo de equilibrios, la regla de las fases de Gibbs establece 2 grados de libertad; sin embargo, dado que la composición del compuesto no-volátil en la fase vapor es fija ( $y_{NV}=0$ ) solo queda un grado de libertad. Por tanto, en este caso solo

la *forma-integral* será aplicable. El segundo caso es el de equilibrio sólido-líquido (ESL), donde se utiliza la hipótesis de fase sólida inmiscible (cuestión habitual para la mayor parte de los sistemas). En este caso, el número de grados de libertad es también de 2, pero como la composición del sólido es conocida, se reduce a 1 y también aquí se aplica únicamente la *forma-integral*.

Los ESL presentan ciertas características diferenciadoras respecto a los ELV, de entre las cuales debe destacarse el que solo uno de los componentes se encuentra verdaderamente en equilibrio de fases. La elección de éste componente depende de la temperatura de fusión de los productos puros e incluso varía con la composición de la mezcla cuando existen puntos eutécticos. El tercer tipo de equilibrio que se considera en el artículo 8 de este trabajo de investigación, es el líquido-líquido (ELL). Este se diferencia de los anteriores en que las dos fases en equilibrio se encuentran en el mismo estado de agregación lo que, entre otras particularidades, impide calcular el valor de los coeficientes de actividad. Aquí, el número de grados de libertad sigue siendo de 2, si bien no existen condiciones adicionales, por lo que deben emplearse las dos *formas* del test (*integral* y *diferencial*). Estos tres tipos de equilibrio (ELV con un compuesto no-volátil, ESL y ELL) tienen en común que la experimentación no permite obtener suficiente información como para establecer correctamente sus coeficientes de actividad en todo el intervalo de existencia de equilibrio entre fases. Esto hace que el cálculo de la consistencia termodinámica de los datos requiera de un mayor uso del correspondiente modelo de correlación. Otra característica, que es común a todos estos equilibrios, es que no existen herramientas adecuadas en la literatura para valorar su consistencia. Incluso, aunque recientemente se hayan realizado algunas aportaciones (Valderrama,<sup>1</sup> Kang,<sup>2</sup>...) estas son muy limitadas, como los propios autores reconocen, en cuanto a su aplicabilidad. La contribución que se pretende con este artículo es, por tanto, resolver una importante carencia teórico-práctica apreciada en el campo del equilibrio de fases, en lo referente a valorar la calidad de los datos obtenidos de los equilibrios indicados.

---

<sup>1</sup> Valderrama, J. O.; Reátegui, A.; Sanga, W. W. 2008. Thermodynamic Consistency Test of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Mixtures Containing Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 8416-8422.

<sup>2</sup> Kang, J. W.; Diky, W.; Chirico, R. D.; Magee, J. W.; Muzny, C. D.; Kazakov, A. F.; Kroenlein, K.; Frenkel, M. 2014. Algorithmic Framework for Quality Assessment of Phase Equilibrium Data. *J. Chem. Eng. Data.* 59, 2283-2293.



### 3.7.2. Artículo 8

**Análisis de la consistencia termodinámica de datos de equilibrio de fase mediante un nuevo test. Aplicación a sistemas en los que los coeficientes de actividad no son definibles experimentalmente.**

**Resumen.**

#### 1. Introducción.

El análisis de la consistencia de datos de equilibrio de fase ha sido una de las principales preocupaciones de los investigadores dedicados al estudio de los mismos.<sup>1</sup> La problemática, de sobra conocida, es confirmar que la información obtenida mediante experimentación es coherente con la teoría establecida por la termodinámica.<sup>1,2</sup> Esta necesidad surge del hecho de que, en la medición experimental, se determinan más variables de las que permite el grado de libertad del sistema estudiado (experimento sobredimensionado).

Los métodos desarrollados para ejecutar este análisis se denominan test de consistencia y, en síntesis, son herramientas matemáticas que verifican el grado de correlación entre los datos experimentales y alguna ecuación termodinámica. Esta debe ser tal que relacione todas las variables y no sea directamente dependiente de las empleadas para determinar las cantidades experimentales. La ecuación de Gibbs-Duhem (1) cumple todas estas condiciones y es, de hecho, la utilizada (eso sí, de diferente forma) por la mayoría de los test de consistencia actuales.

$$\sum_{i=1}^n x_i d \ln \gamma_i = \frac{v^E}{RT} dp - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (1)$$

La ecuación (1) se acepta (según los fundamentos termodinámicos actualmente establecidos) como una condición necesaria que debe ser satisfecha en cualquier proceso entre etapas de equilibrio, que implique un cambio en la composición y/o temperatura y/o presión. Podemos afirmar entonces que la ecuación (1) representa el hecho termodinámico del problema que se estudia. (Figura 1).

No obstante, éste hecho solo puede ser conocido de forma veraz mediante procedimientos experimentales (Figura 1, A), de los que se obtienen datos experimentales. Estos son, por definición, conjuntos discretos de valores que recogen información sobre el hecho termodinámico, que es valiosa pero limitada y que se encuentra alterada por los errores de medida. Para ampliar la utilidad de los datos, permitiendo su interpolación (e incluso extrapolación) se recurre a modelos matemáticos, cuyo comportamiento se ajusta al de los datos en el proceso denominado modelado (Figura 1, B). En teoría, cualquier modelo matemático (por ejemplo, un simple polinomio) podría ser utilizado para correlacionar los datos experimentales. Sin embargo, a fin de mantener una coherencia entre la realidad del hecho termodinámico y el modelo utilizado, estos se desarrollan (Figura 1, C) para que reproduzcan de forma veraz la realidad física. En otras palabras, que cumplan las condiciones de contorno de las propiedades de exceso, la ecuación de Gibbs-Duhem, etc. En algunos casos, los modelos pueden llegar a ser tan complejos como para representar los fenómenos intermoleculares que ocurren en la solución (por ejemplo, interacciones dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno, fuerzas de London y otras). En definitiva, se establece un conjunto de elementos conocidos (datos+modelo) cuyo único propósito es el de proporcionar información sobre la entidad desconocida, el hecho termodinámico.

El objetivo de un test de consistencia termodinámica es verificar si ambos conjuntos (conocido y desconocido) se corresponden con un grado de error lo suficientemente pequeño como para aceptar que, efectivamente el colectivo “conocido” es una representación del “desconocido”. En la práctica, todos los procesos indicados (A,B,C,D) influyen sobre el resultado del test de consistencia. Suponiendo que el

método utilizado esté bien establecido e introduzca una incertidumbre despreciable en el análisis, puede descartarse el error producido por el proceso D. Igualmente, si el modelo utilizado en la correlación es tal que cumple con la naturaleza termodinámica, el proceso C no condicionará significativamente al resultado. Estas dos consideraciones, si bien parecen de sentido común, son obviadas por la mayor parte de los test de consistencia, dando lugar a resultados incoherentes e incluso, contradictorios entre ellos. Aun superando estas adversidades, existen dos procesos (A y B) que condicionan el resultado de cualquier test de consistencia, y distinguir entre ellos no es, en general, posible. Esto es, ante un resultado negativo de un test de consistencia, es difícil saber si este se debe a la baja calidad de los datos experimentales o al modelado que se ha realizado, incluso cuando el modelo está bien establecido y se utiliza un procedimiento de verificación riguroso. Una posibilidad para zanjar esta disyuntiva es aplicar varias parametrizaciones del modelo (e incluso varios modelos), verificando la consistencia en todos los casos, valiéndose con que el test verifique alguno de ellos. Un resultado negativo en un test de consistencia solo permite rechazar el conjunto datos-modelo, siendo esta respuesta la verdaderamente trascendente<sup>1</sup> (ya que los datos no se usaran por sí mismos, sino a través del modelo que los correlaciona).

De lo expuesto anteriormente se extraen cuatro reglas necesarias a tener en cuenta para el desarrollo de cualquier test de consistencia, que se resumen a continuación:

- 1) El planteamiento del test debe ser de tal naturaleza que no introduzca un error significativo en el análisis. (Aclarar que estos puede suceder de forma activa, es decir, mediante la adición de un error en el cálculo, o pasivo, ignorando alguna relación necesaria en el procedimiento).
- 2) El análisis siempre debe incluir al mismo modelo matemático que será usado para manipular los datos, ya que un resultado centrado solo en los datos, además de insuficiente desde el punto de vista teórico, no es útil desde una perspectiva práctica. Las conclusiones del test involucran a ambas entidades (datos y modelo).
- 3) Dicho modelo debe ser desarrollado y optimizado conforme a la naturaleza de los datos, imperando incluso más la capacidad de reproducir los datos que la de reproducir fenómenos teóricos. Debe tratarse de conseguir el mejor modelo posible, usando las herramientas necesarias.
- 4) Existe una incoherencia necesaria entre la realidad y la representación que obtenemos de ella mediante experimentación y modelado. Por tanto, todos los conjuntos datos+modelo son inconsistentes por definición. Lo que se busca no es reprobar este hecho, sino cuantificar de forma objetiva si la incoherencia es de tal magnitud que las cantidades no pueden ser utilizadas para fines prácticos.

Una revisión de los métodos establecidos para analizar la consistencia termodinámica de datos de VLE<sup>1</sup> indicó que, a pesar del extenso número de procedimientos recogidos en la literatura, que incluyen trabajos bien conocidos y de valor reputado como los de Herington,<sup>3</sup> Redlich and Kister,<sup>4</sup> Van Ness,<sup>5-7</sup> Fredeslund,<sup>8</sup> Kojima,<sup>9</sup> o Wisniak,<sup>10,11</sup> entre otros, ninguno cumple estrictamente con todas las condiciones impuestas antes. Por citar algunos casos (no parece necesario aquí un análisis pormenorizado) el test de Areas,<sup>3,4</sup> es independiente de los errores en la presión,<sup>6</sup> lo que supone un error en el proceso D (Figura 1) y una violación de la condición 1). Por otra parte, el test de Fredeslund,<sup>8</sup> que no es sino una aplicación particular del de Van Ness,<sup>6</sup> utiliza un modelo en el que  $g^E/RT$  no es función de la temperatura y, por tanto,  $h^E=0$ . Esto puede no ser significativo en el análisis de sistemas isotérmicos, donde  $dT=0$ , pero si lo es en el estudio de los isobáricos. Igualmente, se pueden encontrar incoherencias en el resto de procedimientos. Este hecho motivó que nuestro grupo propusiera en un trabajo



anterior<sup>12</sup> un nuevo test de consistencia, que si cumple todas las condiciones anteriormente descritas, con lo que se trató de solventar la carencia a este respecto. En un segundo trabajo,<sup>13</sup> dicho procedimiento se extendió para su aplicación a soluciones multicomponentes, a fin de proponer una solución al déficit de procedimientos dedicados a este ámbito.<sup>11</sup>

El presente es, por tanto, el tercer trabajo de la serie, y en el se persigue un objetivo tan ambicioso como el de los anteriores: proporcionar herramientas para evaluar la consistencia termodinámica de sistemas con equilibrios diferentes al VLE de compuestos volátiles. En particular, se trata aquí la aplicación del procedimiento descrito en los trabajos citados anteriormente<sup>12,13</sup> a los casos de: VLE de sistemas con una especie no volátil, (VLE-NV), equilibrio sólido-líquido (SLE) y equilibrio líquido-líquido (LLE). Estos tres tipos de equilibrio presentan la característica común de que sus coeficientes de actividades no pueden ser calculadas para cada componente en todos los puntos experimentales. Esto produce dificultades adicionales para la comprobación de la consistencia, pero no hace la tarea inabordable (al contrario de lo indicado en la literatura<sup>6</sup>) especialmente considerando el estado actual de desarrollo de las ciencias y técnicas matemáticas. Carece de justificación el limitado número de publicaciones dedicadas al análisis de la consistencia de estos equilibrios. Así, sobre el análisis de la consistencia de sistemas con un (o varios) compuesto no volátil solo se encuentran dos publicaciones<sup>14,15</sup> si bien ambas presentan un ámbito de aplicación limitado y no tienen una repercusión importante en el estudio del equilibrio entre fases. En cuanto al análisis del SLE, se dispone también de dos publicaciones,<sup>16,17</sup> ambas con la limitación de que los métodos propuestos solo verifican la consistencia de los datos respecto a las propiedades puras. Estrictamente, la segunda de ellas<sup>17</sup> plantea un análisis similar al de Van Ness<sup>5</sup> pero utiliza un modelo termodinámicamente incorrecto, por lo que su aplicación debe descartarse. Finalmente, el tratamiento que se realiza habitualmente sobre el LLE se limita a la comprobación de la calidad de correlación de la ecuación de Othmer-Tobias,<sup>18</sup> que además de no tener fundamento termodinámico, solo es aplicable para sistemas con tres o más componentes.

La estructura del presente trabajo es similar a la de los dos anteriores: Inicialmente se muestra el desarrollo matemático que permite conformar los test de consistencia para los tres tipos de equilibrio descritos. A continuación, se presenta el modelo utilizado, así como el procedimiento utilizado para llevar a cabo la optimización de sus parámetros en cada tipo de equilibrio. Esto es de vital importancia, dada la relevancia que tiene el modelo sobre la consistencia, como ya se ha descrito antes. A continuación, el procedimiento se aplica a un conjunto de soluciones artificiales, donde se ha incluido un error de naturaleza y magnitud conocidas, observando la influencia que los mismos tienen en el resultado del test. Finalmente, el procedimiento se utiliza para analizar conjuntos de datos reales, de entre los que se eligen algunos para ser desarrollados y analizados en profundidad.

## 2. Desarrollo del test de consistencia para diferentes tipos de equilibrio entre fases.

El test de consistencia que se propuso anteriormente para el análisis del equilibrio líquido-vapor en soluciones homogéneas o heterogéneas de compuestos volátiles<sup>12,13</sup> se basa en la resolución rigurosa de la ecuación de Gibbs-Duhem (1), mediante dos rutas, denominadas “*forma-diferencial*” y “*forma-integral*”. Para ello, se emplean combinaciones convenientes de los datos experimentales y un modelo termodinámico-matemático que permite completar la información necesaria, obteniéndose tantas funciones de inconsistencia como variables independientes tiene el equilibrio de fase.

Dichas funciones son analizadas mediante criterios estadísticos para valorar la calidad global y punto a punto de la serie de datos.

La resolución integral del test produce valores de  $\psi_{i,\text{cal}} = T$  or  $p$  a la misma composición de los datos experimentales, y se puede evaluar la consistencia de cada punto mediante:

$$\hat{\psi}_i = \varepsilon_{\psi,i}^M - |\psi_{i,\text{exp}} - \psi_{i,\text{cal}}| \quad (2)$$

siendo  $\varepsilon_{\psi,i}^M$  el valor máximo de inconsistencia admisible para el dato  $i$ , calculado según el Anexo A, verificándose el punto  $i$  cuando  $\hat{\psi}_i$  es positivo. Una condición global de consistencia se obtiene del valor medio de (2):

$$\bar{\delta\psi} = \sum_{i=1}^m \hat{\psi}_i / m \quad (3)$$

cuyo valor debe ser positivo para validar la serie de datos. La resolución diferencial del test produce tantas ecuaciones como grados de libertad tenga el problema menos 1, mediante los valores de la función  $\zeta_{j,i}$ . Esta función depende de la relación entre las composiciones de cada fase, y se obtiene de forma diferente según el tipo de equilibrio y en algunos de ellos no puede ser aplicado. Las funciones de inconsistencia producidas por la *forma diferencial* del test son:

$$\hat{\zeta}_{j,i} = \varepsilon_{\zeta,j,i}^M - |\zeta_{j,i,\text{exp}} - \zeta_{j,i,\text{cal}}| \quad (4)$$

$$\bar{\delta\zeta}_j = \sum_{i=1}^m \hat{\zeta}_{j,i} / m \quad (5)$$

Un sistema es verificado por el test propuesto cuando  $\bar{\delta\psi}$  y  $\bar{\delta\zeta}_{j,i}$  son positivos y si, para al menos el 50% de los datos,  $\hat{\psi}_i$  y  $\hat{\zeta}_{j,i}$ , también son positivos.

La aplicación de este método a los casos que se han indicado antes (líquido-vapor con compuestos no volátiles, sólido-líquido y líquido-líquido) requiere de una participación mayor del modelo termodinámico que en el caso del equilibrio líquido-vapor de especies volátiles. Esto se debe a que el modelo debe utilizarse para completar la información de los coeficientes de actividad. A continuación se desarrolla la forma particular del test para cada uno de los tipos de equilibrio de fase que se tratan en este trabajo.

## 2.1. Aplicación a sistemas en equilibrio líquido-vapor con un componente no volátil

Los datos de equilibrio líquido-vapor de una solución con  $n$  componentes, de los cuales,  $n_{\text{NV}}$  son no volátiles se describen mediante las variables  $(p, T, \mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i)$  donde  $\mathbf{x}_i$  es un vector que contiene  $i \in [1, n-1]$  valores de  $x_i$  y  $\mathbf{y}_i$  un similar con  $i \in [1, n_V-1]$  valores de  $y_i$  (siendo  $n_V$  el número de componentes volátiles,  $n_V = n - n_{\text{NV}}$ ). El coeficiente de actividad de cada compuesto volátil se calcula exactamente igual que en cualquier otro tipo de VLE (ver Supplementary Info) y su diferencial resulta:

$$d \ln \gamma_i = \frac{dy_i}{y_i} + \frac{dp}{p} + \frac{1}{\Phi} \left[ \sum_{j=1}^{n_V} \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j} \right)_{p, y_k \neq j} dy_j + \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial T} \right)_{p, y} dT + \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial p} \right)_{T, y} dp \right] - \frac{dx_i}{x_i} - \left( \frac{dp_i^\circ}{dT} \right) \frac{dT}{p_i^\circ} \quad (6)$$

Los  $\gamma_i$  de cada compuesto no volátil no puede ser calculada usando la información experimental, por lo que se debe recurrir al modelo termodinámico-matemático para reproducirla. Las diferenciales de los coeficientes de actividad, necesarias para completar la ecuación (1), son:



$$d\ln\gamma_{i,NV} = \left(\frac{\partial\ln\gamma_{i,NV}}{\partial T}\right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial\ln\gamma_{i,NV}}{\partial p}\right)_{T,x} dp + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial\ln\gamma_{i,NV}}{\partial x_i}\right)_{p,T} dx_i \quad (7)$$

En lo sucesivo, se considerará el caso en el que solo una especie no volátil se encuentra en solución,  $n_{NV}=1$ . Esta no solo es la situación más habitual, sino que incluso cuando existe más de un componente no volátil, el conjunto de ellos se puede considerar como un único pseudocompuesto para la modelización. Los casos en los que esto no es posible, son aquellos en los que alguna fase adicional (sólida o líquida) está involucrada. Sustituyendo en la ecuación (1) las diferenciales de los coeficientes de actividad, (6) y (7), se obtiene:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{n_v-1} \left[ \left( \frac{x_i}{y_i} - \frac{x_{n_v}}{y_{n_v}} \right) + \sum_{j=1}^{n_v} \left( \frac{\partial\ln\Phi_j}{\partial y_i} \right)_{T,p} \right] dy_i + \sum_{i=1}^{n_v} \left[ x_{NV} \left( \frac{\partial\ln\gamma_{NV}}{\partial x_i} \right)_{p,T} - 1 \right] dx_i = \\ & - \left\{ \sum_{i=1}^{n_v} \left[ \frac{x_i}{p} + x_i \left( \frac{\partial\ln\Phi_i}{\partial p} \right)_T \right] - \frac{v^E}{RT} + x_{NV} \left( \frac{\partial\ln\gamma_{NV}}{\partial p} \right)_{T,x} \right\} dp - \\ & - \left[ \frac{h^E}{RT^2} - \sum_{i=1}^{n_v} x_i \frac{d\ln p_i^o}{dT} + \sum_{i=1}^{n_v} x_i \left( \frac{\partial\ln\Phi_i}{\partial T} \right)_{y,p} + x_{NV} \left( \frac{\partial\ln\gamma_{NV}}{\partial T} \right)_{T,x} \right] dT \end{aligned} \quad (8)$$

Que se reduce en función de si los datos son isotérmicos o isobáricos, escribiéndose de forma general como:

$$\sum_{i=1}^{n_v-1} \left[ \left( \frac{x_i}{y_i} - \frac{x_{n_v}}{y_{n_v}} \right) + \sum_{j=1}^{n_v} \left( \frac{\partial\ln\Phi_j}{\partial y_i} \right)_{T,p} \right] dy_i + \sum_{i=1}^{n_v} \left[ x_{NV} \left( \frac{\partial\ln\gamma_{NV}}{\partial x_i} \right)_{p,T} - 1 \right] dx_i = \varphi_\psi d\psi \quad (9)$$

Con  $\psi = p$  or  $T$ . La resolución integral de (9) se realiza de la misma forma que se explicó anteriormente<sup>13</sup> para sistemas VLE multicomponentes, con la única diferencia de que se debe obtener el valor de los  $dx_i$  en cada paso de integración. La forma diferencial del test implica el cálculo de  $(n-2)$  ecuaciones, relacionadas con las derivadas parciales:

$$\left( \frac{\partial\psi}{\partial y_i} \right)_{p,T,y_{j \neq i}} = \left( \frac{x_i}{y_i} - \frac{x_{n_v}}{y_{n_v}} \right) + \sum_{j=1}^{n_v} \left( \frac{\partial\ln\Phi_j}{\partial y_i} \right)_{T,p} + \sum_{j=1}^{n_v} \left[ x_{NV} \left( \frac{\partial\ln\gamma_{NV}}{\partial x_j} \right)_{p,T} - 1 \right] \left( \frac{dx_j}{dy_i} \right) \quad (10)$$

Las aplicaciones prácticas elegidas para ilustrar la aplicación de este método corresponden con soluciones binarias (1 volátil y 1 no volátil), ya que la utilización sobre soluciones multicomponente es inmediata aplicando lo descrito antes.<sup>13</sup> Además, el tratamiento de la existencia de un VLLE es exactamente igual al descrito previamente<sup>12,13</sup> por lo que no se matizarán los detalles. La simplificación de (9) para soluciones binarias conduce a:

$$\left[ x_{NV} \left( \frac{\partial\ln\gamma_{NV}}{\partial x_1} \right)_{p,T} - 1 \right] dx_1 = \varphi_\psi d\psi \quad (11)$$

La resolución diferencial de (11) no tiene sentido, en cuanto a que el término de la izquierda no puede evaluarse con datos experimentales. Lejos de ser un inconveniente, esto se debe a que la relación entre la composición en las dos fases es constante y viene dada por:  $\forall x_1 : y_{NV} = 0 \rightarrow (\partial y_1 / \partial x_1) = 0$ . La resolución mediante el procedimiento integral de (11) si permite evaluar la consistencia del conjunto {datos-modelo}.

## 2.2. Aplicación a sistemas en equilibrio sólido-líquido.

El coeficiente de actividad de los coeficientes de la fase líquida,  $\gamma_i^L$ , en un equilibrio sólido-líquido, vienen determinados por la ecuación:

$$x_i \gamma_i^L = w_i \gamma_i^s \Phi_i^{sl} \quad (12)$$

donde  $w_i$  es la fracción molar del componente  $i$  en la fase sólida,  $\gamma_i^s$  el coeficiente de actividad de dicho componente en la fase sólida y  $\Phi_i^{sl}$  un coeficiente de corrección, cuyo desarrollo se recoge en el Supplementary Info. El valor de  $\gamma_i^s$  no puede determinarse mediante información experimental, si bien es posible realizar alguna suposición sobre su valor, que produce diferentes modelos para el equilibrio sólido-líquido. Las dos hipótesis más habituales son:

(a) *Fase sólida ideal*,  $\gamma_i^s = 1$ . Este caso no se considera en los desarrollos sucesivos por dos razones: La primera es que en esta situación el test de consistencia propuesto adquiere exactamente la forma del escrito para el VLE,<sup>12,13</sup> en cuanto se aplique la ecuación de Gibbs-Duhem, tal y como se describe en el Supplementary Info. La segunda razón por la que esta hipótesis no se desarrolla en profundidad, es que es aplicable a muy pocos casos prácticos, ya que incluso compuestos químicos muy similares entre sí, presentan fases sólidas fuertemente no ideales (por ejemplo, isómeros de posición como el sorbitol y el manitol).

(b) *Fase sólida inmisible*. Bajo la suposición de que los sólidos de todos los compuestos en solución son inmiscibles (hipótesis más aceptada), se tendrá para cada uno que  $w_i = 1$  y, por tanto,  $\gamma_i^s = 1$ . En este caso, para cada composición del líquido, definida por un conjunto de valores,  $\{x_1, \dots, x_{n-1}\}$  se tendrá una fase sólida formada por uno de los  $n$  compuestos en estado puro. Cual sea el compuesto que solidifica depende de cómo sea la fusión  $T = T(x_1, \dots, x_{n-1})$ . Por lo tanto, en coordenada del diagrama solo uno de los componentes se encuentra en verdadero equilibrio de fase, mientras que los demás están diluidos en la fase líquida.

Aceptando la hipótesis de fase sólida inmisible, aplicada para el modelado de la mayoría de los sistemas en SLE en la literatura, únicamente el coeficiente de actividad de la especie en equilibrio con su estado sólido puede ser calculado usando la información experimental. El resto de coeficientes de actividad se determinarán mediante el modelo termodinámico matemático. Como la especie que funde varía en función de la composición analizada, la ecuación de Gibbs-Duhem debe resolverse a trozos, delimitadas por las zonas de coexistencias (que provienen del punto eutéctico de la mezcla y del de las correspondientes soluciones de orden inferior, es decir, de menor número de compuestos).

Antes de realizar el test, se debe entonces delimitar con el modelo la región en la que cristaliza cada especie, es decir en la que la ecuación de solubilidad (12) de dos o más especies convergen. En binarias, esto requiere únicamente buscar el punto eutéctico, resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} x_1 \gamma_1^L(x_{1,e}, T_e) &= \Phi_1^{sl}(T_e) \\ x_2 \gamma_2^L(x_{1,e}, T_e) &= \Phi_2^{sl}(T_e) \end{aligned} \quad (13)$$

de donde se obtienen las coordenadas eutécticas  $(x_{1,e}, T_e)$ . En soluciones de mayor número de componentes, el punto eutéctico viene determinado por un valor de temperatura y un vector de composiciones,  $(\mathbf{x}, T_e)$ , definidos mediante:

$$\left. \begin{aligned} x_1 \gamma_1^L(\mathbf{x}, T_e) &= \Phi_1^{sl}(T_e) \\ x_2 \gamma_2^L(\mathbf{x}, T_e) &= \Phi_2^{sl}(T_e) \\ \dots \\ \dots \\ x_n \gamma_n^L(\mathbf{x}, T_e) &= \Phi_n^{sl}(T_e) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Además de este punto, es necesario definir las líneas que unen el eutéctico global con los de cada una de las soluciones de orden inferior (binarias, ternarias, cuaternarias, etc), que son las que dividen el diagrama en regiones. Esto se logra mediante la resolución de sistemas de ecuaciones formados por todas las combinaciones posibles de las ecuaciones recogidas en (14).

Para la especie que se encuentra en equilibrio de fase, i, la diferencial del coeficiente de actividad resulta:

$$x_i d \ln \gamma_i^L = x_i d \ln \Phi_i^{sl} - dx_i \quad (15)$$

Mientras que las diferenciales de las restantes  $n-1$  especies en solución se calculan utilizando el modelo termodinámico matemático:

$$d \ln \gamma_i^L = \sum_{j=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^L}{\partial x_j} \right)_{x_{j \neq i}} dx_j + \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^L}{\partial T} \right)_{x_i} dT \quad (16)$$

Sustituyendo (15) y (16) en la ecuación de Gibbs-Duhem, escrita para un equilibrio isobárico, que es la forma más habitual de determinar el SLE:

$$\begin{aligned} \left[ \sum_{i=2}^n x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^L}{\partial x_k} \right) - 1 \right] dx_k + \left[ \sum_{i=2}^{n-1} \sum_{j=2}^n x_j \left( \frac{\partial \ln \gamma_j^L}{\partial x_k} \right) \right] dx_k = \\ = - \left[ \frac{h^E}{RT^2} + \frac{x_k}{\Phi_k^{sl}} \left( \frac{\partial \Phi_k^{sl}}{\partial T} \right)_x + \sum_{i=2}^n x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^L}{\partial T} \right) \right] dT \end{aligned} \quad (17)$$

Donde se llama k a la especie que se encuentra en equilibrio de fase. La resolución diferencial de (17) no es posible, ya que la relación entre las fases está fijada por la condición inicial de fase sólida inmiscible. Por ello, y de forma similar al caso anterior (VLE-NV) pero sin importar el número de componentes, solo la *forma integral* puede ser utilizada. Dado que el análisis de los casos artificiales y reales se va a limitar en este trabajo a las soluciones binarias, se presente a continuación la reducción de (17) para este particular:

$$\left[ x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^L}{\partial x_k} \right) - 1 \right] dx_k = - \left[ \frac{h^E}{RT^2} + \frac{x_k}{\Phi_k^{sl}} \left( \frac{\partial \Phi_k^{sl}}{\partial T} \right)_x + x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^L}{\partial T} \right) \right] dT \quad i, k \in \{1, 2\} \quad i \neq j \quad (18)$$

### 2.3. Aplicación a sistemas en equilibrio líquido-líquido.

De la determinación experimental de un equilibrio líquido-líquido se obtiene un conjunto discreto de valores  $p, T, \mathbf{x}^I, \mathbf{x}^{II}$ , siendo  $\mathbf{x}^I$  y  $\mathbf{x}^{II}$  los vectores de las fracciones molares en cada una de las dos fases líquidas (I y II). Los coeficientes de actividad de las especies en solución no pueden ser calculados utilizando esta información experimental, ya que se tienen dos incógnitas en cada una de las ecuaciones de isoactividad:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, n\} \quad (19)$$

Esta misma razón es la que se argumenta frecuentemente para justificar que no se puede realizar un test de consistencia adecuado para equilibrios entre fases en el



mismo estado de agregación. Ciertamente, la particularidad de este tipo de equilibrios dificulta el análisis de su calidad, si bien no la imposibilita.

La ecuación de Gibbs-Duhem debe cumplirse en cada punto de cada una de las dos fases. Tomando como referencia la fase I, y diferenciando el coeficiente de actividad de cada componente en esa fase, con ayuda de las ecuaciones de isoactividad, se tienen  $n$  ecuaciones del tipo:

$$x_i^I d \ln \gamma_i^I = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} dx_i^{II} + x_i^I d \ln \gamma_i^{II} - dx_i^I \quad (20)$$

Sustituyendo entonces en la ecuación de Gibbs-Duhem,

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left[ \left( \frac{x_i^I}{x_i^{II}} - \frac{x_n^I}{x_n^{II}} \right) + \sum_{j=1}^n x_j^I \left( \frac{\partial \ln \gamma_j^{II}}{\partial x_i^{II}} \right) \right] dx_i^{II} = - \left[ \frac{h^E}{RT^2} + \sum_{i=1}^n x_i^I \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{II}}{\partial T} \right) \right] dT + \left[ \frac{v^E}{RT} - \sum_{i=1}^n x_i^I \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{II}}{\partial p} \right) \right] dp \quad (21)$$

donde las derivadas parciales pueden ser resueltas empleando un modelo termodinámico adecuado. Una ecuación análoga se consigue para la fase II:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left[ \left( \frac{x_i^{II}}{x_i^I} - \frac{x_n^{II}}{x_n^I} \right) + \sum_{j=1}^n x_j^{II} \left( \frac{\partial \ln \gamma_j^I}{\partial x_i^I} \right) \right] dx_i^I = - \left[ \frac{h^E}{RT^2} + \sum_{i=1}^n x_i^{II} \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^I}{\partial T} \right) \right] dT + \left[ \frac{v^E}{RT} - \sum_{i=1}^n x_i^{II} \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^I}{\partial p} \right) \right] dp \quad (22)$$

En definitiva, para este tipo de equilibrios se tienen dos ecuaciones, una para cada fase, que deben resolverse. En concreto, para el caso de LLE binarios medidos en condiciones isobáricas, que será el caso estudiado en los ejemplos posteriores, se tiene:

$$\left\{ \begin{aligned} \left[ \left( \frac{x_1^I}{x_1^{II}} - \frac{x_2^I}{x_2^{II}} \right) + \sum_{j=1}^2 x_j^I \left( \frac{\partial \ln \gamma_j^{II}}{\partial x_1^{II}} \right) \right] dx_1^{II} &= - \left[ \frac{h^E}{RT^2} + \sum_{i=1}^2 x_i^I \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{II}}{\partial T} \right) \right] dT \\ \left[ \left( \frac{x_1^{II}}{x_1^I} - \frac{x_2^{II}}{x_2^I} \right) + \sum_{j=1}^2 x_j^{II} \left( \frac{\partial \ln \gamma_j^I}{\partial x_1^I} \right) \right] dx_1^I &= - \left[ \frac{h^E}{RT^2} + \sum_{i=1}^2 x_i^{II} \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^I}{\partial T} \right) \right] dT \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

La resolución integral de (23) presenta varias dificultades respecto al método utilizado para el resto de equilibrios de fase. En primer lugar, como es necesario realizar el cálculo para ambas fases (lo cual no ocurre en otro tipo de equilibrio), resulta más práctico conducir la integración con la temperatura. Es decir, integrar desde la temperatura mínima de equilibrio hasta la máxima, en lugar de desde un valor de composición hasta otro.

Además, el LLE tiene la característica particular de no ser aplicable para todo el rango de composiciones. Es decir; los cálculos de VLE pueden realizarse (su matemática así lo permite) para cualquier valor de  $x_1, \dots, x_n \in [0,1]$ , que cumpla  $\sum x_i = 1$ , ya que la función de equilibrio es única y continua en todo el intervalo. Una excepción a esta afirmación ocurre cuando el VLE ocurre en la región cercana al estado crítico. Ocurre lo mismo en el SLE, con la salvedad de que la función de equilibrio es continua pero a trozos. Por el contrario, la región de LLE está limitada a un intervalo determinado dentro del campo de composiciones,  $\mathcal{R}^{n-1}$ . La Figura 2 ilustra un ejemplo para esclarecer lo que aquí se dice. El espacio ocupado por el modelo queda limitado por cuatro cantidades: La temperatura crítica superior, UCST, la temperatura crítica inferior, LCST, la solubilidad límite del componente 1 en la fase II, LS1 y la solubilidad límite del componente 2 en la fase I, LS2. En algunas ocasiones, algunos de los datos



medidos experimentalmente quedan fuera del intervalo de aplicación del modelo, ya sea por superar los límites de solubilidad, P1, o los de temperatura, P2. La situación del punto P1 es tal que no es posible aplicar la ecuación (2), lo que impide la valoración de la cuantificación de su inconsistencia. Para evitar esto, es posible definir otra función de inconsistencia para la forma integral del test:

$$\hat{x}_i^J = \varepsilon_{x_i^J, i}^M - |x_{i, \text{exp}}^J - x_{i, \text{cal}}^J| \quad (24)$$

donde  $J \in \{I, II\}$  y donde todos los valores son tomados a la misma temperatura. Sin embargo esta nueva función, (24), no puede ser aplicada sobre los puntos P2, donde si es aplicable (2). Como criterio general, se recomienda que, para un LLE, se utilice (24) siempre y cuando sea posible, dejando (2) solo para aquellos datos donde (24) no sea aplicable. Los datos que incumplen dos límites al mismo tiempo (zonas sombreadas en la Figura 2) son automáticamente descartados. Como consecuencia de este procedimiento, en algunos casos se obtendrán cuatro parámetros del test integral,  $\hat{x}_i^I$ ,  $\bar{\delta}x$ ,  $\bar{\delta}\psi$ ,  $\hat{\psi}$ , en lugar de dos, debiendo cumplir todas las condiciones indicadas arriba (valores medios positivos y menos del 50% de datos rechazados).

Una tercera dificultad del análisis de este tipo de equilibrio procede de su existencia únicamente en las mezclas. En otras palabras, mientras que los equilibrios que implican cambio de estado (VLE, SLE, etc) son una continuación del correspondiente diagrama de fase de los compuestos puros (y por tanto, dependen de propiedades características de aquellos, como la presión de vapor, la temperatura y entalpía de fusión, etc). Esta característica supone que no existen condiciones de contorno establecidas antes de la experimentación (y del modelado), con lo que el test se vuelve menos sensible a errores sistemáticos (que pueden ser fácilmente compensados por el modelo). Además, la carencia de condiciones de contorno hace necesario establecer como punto de partida valores obtenidos mediante un cálculo de isoactividad basado en el propio modelo, con el riesgo que ello supone.

Así pues, es necesario establecer un método adecuado para realizar la valoración de los datos, definiendo determinado criterio de forma arbitraria. Los ensayos realizados con varios algoritmos sugieren que una forma adecuada de aproximarse a la evaluación de los datos de LLE es mediante la siguiente secuencia de pasos:

- 1) Se calcula la temperatura inicial (mínima) y final (máxima) de la integración. La temperatura inicial coincidirá con la mínima de la serie de datos que se examina o con la temperatura crítica inferior (LCST), la que sea mayor. De forma análoga, la temperatura final será la de menor valor entre la superior de la serie de datos y la temperatura crítica superior (UCST).
- 2) Un cálculo de isoactividad a la temperatura inferior permite obtener las composiciones de cada fase en equilibrio. Debe, además, verificarse que dichas composiciones corresponden con los límites que establece la estabilidad entre fases.
- 3) Para las condiciones iniciales, se obtiene valores de  $\Delta x_i^I$  y  $\Delta x_i^{II}$  para un cierto  $\Delta T$ , que debe ser lo menor posible. Estos incrementos permite obtener los valores de  $T$ ,  $x_i^I$  y  $x_i^{II}$ , de la siguiente etapa de integración.
- 4) El cálculo anterior se continúa hasta alcanzar la temperatura final de la integración. El parámetro de inconsistencia definido en (24) se calcula para todos los puntos con temperaturas comprendidas dentro del intervalo de integración.
- 5) Los datos con temperaturas por encima o por debajo de dicho rango se valoran mediante (2), si se encuentran dentro del rango de composiciones de equilibrio. En caso contrario, están lo suficientemente alejados del modelo como para que deban ser rechazados.

Para la diferencial del test, se despeja de (23) el término que puede ser calculado solo con datos experimentales para una de las dos fases, obteniéndose el parámetro:

$$\zeta = \left( \frac{x_1^I}{x_1^{II}} - \frac{x_2^I}{x_2^{II}} \right) + \left[ \frac{h^E}{RT^2} + \sum_{i=1}^2 x_i^I \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{II}}{\partial T} \right) \right] \frac{dT}{dx_1^{II}} - \sum_{j=1}^2 x_j^I \left( \frac{\partial \ln \gamma_j^{II}}{\partial x_1^{II}} \right) \quad (25)$$

que solo se puede calcular para aquellos datos con temperatura indicadas dentro del rango indicado antes, y siempre y cuando se disponga de datos para las dos fases líquidas.

### 3. Modelo termodinámico-matemático y optimización de parámetros.

La resolución de las ecuaciones que componen el test de consistencia que aquí se presenta se requiere un modelo de la energía de Gibbs de exceso,  $g^E$ , que reproduzca de la mejor forma posible los datos experimentales. Aunque se ha repetido en varias ocasiones<sup>1,12,13</sup> es conveniente volver a reseñar aquí que el análisis de la consistencia termodinámica es siempre una evaluación del conjunto datos-modelos.

Siguiendo la línea de trabajos anteriores, se considera a utilización de un modelo polinómico con excelente desempeño en la correlación de diferentes tipos de equilibrios termodinámicos y propiedades de mezcla.<sup>19-21</sup> La forma de dicho modelo es:

$$g^E(x_1, T, p) = z_1(1 - z_1) \sum_{j=0}^N g_j z_1^j \quad \text{where} \quad z_1 = \frac{x_1}{x_1 + (1 - x_1)k^{12}} \quad (26)$$

Los coeficientes  $g_i$  son funciones de la presión y temperatura, según la función,

$$g_j(T, p) = g_{j1} + g_{j2}p^2 + g_{j3}pT + g_{j4}/T + g_{j5}T^2 \quad (27)$$

Mediante la definición de propiedad molar parcial, se obtienen expresiones para ambos coeficientes de actividad,

$$RT \ln \gamma_i = z_1(1 - z_1) \sum_{j=0}^N g_j z_1^j + (1 - i - x_1) \left[ \sum_{j=0}^3 (j-1)(g_j - g_{j-1}) z_1^j \right] k^{12} \left( \frac{z_1}{x_1} \right)^2 \quad (28)$$

Otras funciones de estado se deducen de las ecuaciones (26) y (27), utilizando relaciones termodinámicas conocidas. Así para  $h^E$ :

$$h^E = g^E - T \left( \partial g^E / \partial T \right)_{x,p} = z_1(1 - z_1) \sum_{i=0}^2 (g_{i1} + g_{i2}p^2 + 2g_{i4}/T - g_{i5}T^2) z_1^i \quad (29)$$

Y para  $v^E$ :

$$v^E = \left( \partial g^E / \partial p \right)_{x,T} = z_1(1 - z_1) \sum_{i=0}^2 (2g_{i2}p + g_{i3}T) z_1^i \quad (30)$$

#### 3.1. Sobre la optimización de parámetros en cada tipo de equilibrio de fase.

El modelo descrito por las ecuaciones (26)-(30) posee un total de  $(1+5N)$  parámetros ajustables ( $k$  y  $g_{ij}$ ). El valor de  $m$  recomendado oscila entre 0 y 2, dependiendo del comportamiento del sistema estudiado. Además, no todos los términos  $g_{jk}$  de (27) son necesarios en todos los casos, si bien no es posible dar una regla general para su elección, sino que debe particularizarse para cada tipo de equilibrio de fase. Si se puede generalizar no obstante, que el uso de todos los términos de (27) solo está recomendado cuando se modelan, además de los datos de equilibrio, valores de volumen y entalpía de exceso a varias temperaturas.

La obtención de los parámetros se realiza mediante un procedimiento híbrido, que combina un algoritmo genético, con el que se obtiene un conjunto de soluciones posibles, con un procedimiento SIMPLEX que mejora cada una de esas soluciones

candidatas. Esto permite asegurar que cada una de las soluciones conseguidas se encuentra en un mínimo real (local o global). La mejor de ellas (la que comente menor error en la reproducción de los datos) se elige como solución final. Para valorar cada una de las soluciones, se utiliza una función objetiva definida como:

$$OF = s(\gamma) + c_h s(h^E) + c_v s(v^E) \quad (31)$$

Donde  $s(Y)$ , es la raíz del error cuadrático medio que produce el modelo para la función  $Y$  y los  $c_Y$  son parámetros de ponderación. Estrictamente, la ecuación (31) es una forma de expresar un problema de optimización multiobjetivo, ya que el valor mínimo global de  $OF$  varía, a lo largo del denominado “Frente de Pareto”, según los valores que se establezcan para los  $c_Y$ . Por tanto, diferentes combinaciones de estos parámetros deben ser comprobadas con el test de consistencia, a fin de elegir el modelo más adecuado, desde un punto de vista heurístico. La evaluación del error cometido en el ajuste de los equilibrios de fase, incluido en (31) en la función  $s(\gamma_i)$ , depende de

#### Equilibrio líquido-vapor con un compuesto no-volátil.

En este tipo de equilibrio, solo se dispone de datos del coeficiente de actividad de la especie volátil (nos referimos a ella como 1 en lo sucesivo) a las diferentes condiciones de equilibrio,  $\gamma_1(x_1, p, T)$ . El error que comete el modelo al reproducir estos valores se cuantifica mediante la ecuación:

$$s(\gamma) = s(\gamma_1) = \left[ \frac{\sum (\gamma_{1,\text{exp}} - \gamma_{1,\text{cal}})^2}{N} \right]^{0.5} \quad (32)$$

La función  $\gamma_2 = \gamma_2(x_1, p, T)$  es desconocida, por lo que las características de la fase líquida no están bien definidas y un número elevado de modelos puede producir resultados aceptables a priori. La inclusión de datos de volumen y/o entalpía de exceso, usualmente medidos en todo el rango de composiciones posibles, permite dirigir la búsqueda hacia soluciones más favorables, por lo que debe considerarse siempre que sea posible.

Una dificultad adicional en el modelado de este tipo de equilibrio surge cuando los datos se han obtenidos de forma isobárica o isotérmicamente con un equipo incapaz de alcanzar suficiente nivel de vacío). En ambas situaciones, los valores obtenidos se restringirán a una región limitada de composición, siempre más concentrada en el componente volátil. La extrapolación del modelo fuera de dicho rango puede producir valores erróneos, incluso inconsistentes. Esta es una de las causas por la que el test de consistencia debe verificarse en todo el rango de composiciones posibles. Al igual que antes, la inclusión de datos (o incluso estimaciones) de  $v^E$  y  $h^E$  permite disminuir la incidencia de éstos errores.

Respecto a los parámetros de (27), se recomienda utilizar siempre el menor número posible. Así, si solo se dispone de datos isobáricos de equilibrio y no se consideran valores de  $v^E$  ni  $h^E$ , solo debe incluirse el término  $g_{i3}$ . De forma similar, si los datos son isotérmicos y no se consideran datos de las cantidades de mezcla, se empleará solo  $g_{i1}$ . Para modelados más complejos, que si incluyan datos de  $v^E$  y  $h^E$ , se considerará la inclusión de mayor número de coeficientes.

#### Equilibrio sólido-líquido

En este tipo de equilibrios, que está representada por una función a trozos, la correspondiente función objetivo debe definirse de igual forma. Así, se definen dos funciones de error particulares:



$$\begin{aligned}\delta\gamma_i &= (\gamma_{1,i,\text{exp}} - \gamma_{1,i,\text{cal}}) \quad \forall x_{1,i} > x_{1,e} \\ \delta\gamma_i &= (\gamma_{2,i,\text{exp}} - \gamma_{2,i,\text{cal}}) \quad \forall x_{1,i} < x_e\end{aligned}\quad (33)$$

de la que se calcula el error del ajuste:

$$s(\gamma) = \left[ \frac{\sum (\delta\gamma_i)^2}{N} \right]^{0.5} \quad (34)$$

La aplicación de esta función objetivo requiere conocer las coordenadas eutécticas,  $(x_e, T_e)$  del sistema, que varían en función de los parámetros del modelo. Por tanto, en cada etapa del procedimiento de optimización es necesario recalcular dichos valores, resolviendo el sistema de ecuaciones (14).

Al igual que en el caso anterior, los coeficientes de actividad solo se encuentran determinados en un rango limitado de composiciones, y no se tienen valores para los dos a las mismas condiciones (salvo en el punto eutéctico). Por tanto, aplíquese aquí los mismos comentarios que se realizaron al respecto antes. Igualmente, considérese los mismos principios en cuanto a la elección de los parámetros de (27).

#### Equilibrio líquido-líquido

El modelado de datos de equilibrio líquido-líquido, tanto de forma individual como formando parte de una correlación multiobjetivo ha sido tratado por nuestro grupo,<sup>19-21</sup> por lo que no se realizará una exposición extensa aquí. En resumen, el procedimiento recomendado consiste en la minimización de una función objetivo basada en la composición, en lugar de los coeficientes de actividad (los cuales se desconocen):

$$s(\gamma) = s(x_i) = \left[ \sum_{i=1}^m \sum_{J=1}^n (x_{1,\text{exp},i}^J - x_{1,\text{cal},i}^J)^2 \right]^{0.5} / m \quad (35)$$

denotando J a la fase líquida correspondiente y donde los  $x_{1,\text{cal}}^J$  se obtiene resolviendo la ecuación de isoactividad (19) para cada una de las especies en solución. Para ello, es necesario que la población inicial introducida en el algoritmo genético cumpla dicha ecuación, por lo que cada individuo generado de forma aleatorio es optimizado minimizando la función objetivo:

$$OF_x = \left\{ \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[ x_{j,\text{exp},i}^I \gamma_j(x_{j,\text{exp},i}^I) - x_{j,\text{exp},i}^{II} \gamma_j(x_{j,\text{exp},i}^{II}) \right]^2 \right\}^{0.5} / nm \quad (36)$$

En cada etapa de la optimización se realiza una verificación de la estabilidad de fases, como se indicó previamente.<sup>21</sup> En el modelado de este tipo de equilibrios, siempre debe considerarse el término  $g_{il}$ , añadiéndose elementos adicionales si es necesario mejorar la calidad de ajuste y/o se introducen valores de volumen y entalpía de exceso en el ajuste.

#### **4. Análisis del comportamiento del test utilizando sistemas artificiales.**

Siguiendo el procedimiento aplicado en trabajos anteriores<sup>12,13</sup> la sensibilidad de los parámetros del test ( $\hat{x}_i^*, \bar{\delta}x, \hat{\psi}_i, \bar{\delta}\psi, \hat{\zeta}, \bar{\delta}\zeta$ ) frente a los errores en las series de datos, se examina utilizando series de datos artificiales. Estas se generan mediante las ecuaciones termodinámicas y los modelos matemáticos que se describen en el **Anexo B**, de forma que su comportamiento es completamente conocido. Sobre estos sistemas artificiales se introducen errores de magnitud y signo conocidos, de la forma que se también se indica en el **Anexo B**, verificándose a continuación la información que produce el test de consistencia. Este procedimiento se realiza sobre cuatro sistemas diferentes, cada uno de



los cuales es ejemplo de un tipo de equilibrio diferente: líquido-vapor con no volátil en condiciones isobáricas, líquido-vapor con no volátil en condiciones isotérmicas, equilibrio sólido-líquido y equilibrio líquido-líquido.

#### 4.1. *Líquido-vapor con no volátil en condiciones isobáricas*

La **Tabla 1** recoge los resultados que produce el test cuando se introducen los errores indicados en la serie de datos artificial, descritos en el **Anexo B**. Los errores sobre la presión del sistema producen un efecto mayor sobre los resultados del test cuando son aleatorios que cuando son sistemáticos, si bien el índice de rechazo es mayor para pequeños valores de error, en el segundo caso. El sistema con  $\varepsilon=5$  kPa sistemático requiere un comentario adicional. Según la **Tabla 1**, las condiciones establecidas por el test (descritas en la **sección §2**) se cumplen. Una observación más detallada del resultado del test, **Figura S1a**, muestra una inconsistencia relevante en la región  $x_1>0.6$ , que se confirma con la representación de los  $\delta\hat{\psi}_i$  en la **Figura S1b**. Los datos en la región indicada no superan el límite de consistencia, si bien suponen menos del 50% del total de datos (como se indica en la **Tabla 1**). Desde una perspectiva práctica, esta serie de datos no debería considerarse verificada si en la aplicación que se va a hacer de ella (por ejemplo, destilación extractiva) se trabajará en condiciones de no volátil diluido. El test de consistencia verifica la serie de datos para la zona  $x_1<0.6$ , incluso en regiones muy concentradas en no volátil (ver figura insertada en la **Figura S1**).

Los errores sistemáticos en la temperatura afectan principal mente a  $\delta\bar{\psi}$ , si bien el grado de error admitido es relativamente alto (elevados valores de  $\varepsilon$ ), al igual que ocurría con la presión. La visualización gráfica, **Figura S2a**, muestra que regiones concretas del diagrama son rechazados, incluso en sistemas que, de forma global, son verificados. Los errores aleatorios en temperatura son más permisibles (admiten valores de  $\varepsilon$  superiores) que los sistemáticos, si bien el test es capaz de reconocer el nivel de error que afecta gravemente a la reproducción del equilibrio (ver **Figuras S2b y S2c**).

En lo que respecta al error en composición, el test reacciona rápidamente frente a las perturbaciones aleatorias, no así a las sistemáticas. Esto es una consecuencia de que el modelo esté determinado solo por un coeficiente de actividad, si bien la no verificación de los datos coincide con una errónea representación del diagrama de equilibrio.

#### 4.2. *Equilibrio líquido-vapor con no volátil en condiciones isotérmicas.*

Se aplica el test de consistencia a un conjunto de series de datos de equilibrio líquido-vapor isotérmico con un compuesto no volátil, de datos producidos de forma artificial y con errores conocidos, obteniéndose los resultados que se muestran en la **Tabla 2**. De dicha tabla se deduce que errores moderados en la presión, ya sean introducidos de forma sistemática como aleatoria, son advertidos por el test de consistencia. Los errores en la temperatura tienen una influencia algo menor, debido a la capacidad del modelo de adaptarse para corregirlos, pero aun así importante. En este caso, los resultados son casi independientes de si el error se introduce siguiendo un patrón o al azar. Los errores aleatorios sobre la composición producen un elevado rechazo de datos y valores muy desfavorables del parámetro  $\delta\bar{\psi}$ . Cuando errores de la misma tipología y magnitud que los aleatorios se introducen de forma sistemática, los efectos son inferiores, si bien aún importantes. La **Figura S4** muestra el sistema con  $\varepsilon=50\%$  sistemático en composición,

observándose una distribución regular, caracterizada por dos máximos, en la función  $\psi_i = f(x_1)$ . La presencia de este efecto, junto con el elevado porcentaje de puntos rechazados (47%) sugiere que este sistema no deba ser verificado por el test de consistencia, aun cuando se cumpla el límite  $\bar{\delta}_{ij} > 0$ .

#### 4.3. Equilibrio sólido-líquido

Los resultados del test de consistencia para los sistemas artificiales de equilibrio sólido-líquido se recogen en la **Tabla 3**. Los errores sistemáticos en la temperatura tienen un efecto importante sobre los resultados del test de consistencia, detectándose errores inaceptables y un rechazo superior al 50% para  $\epsilon > 2$  K. Como se observa en la **Figura S5a-b**, la reproducción del diagrama con este grado de error no es aceptable. El efecto de errores aleatorios de la misma magnitud es algo menor para valores pequeños de  $\epsilon$ , pero acaba siendo más significativo, al menos en cuanto a número de puntos rechazados, cuando  $\epsilon$  crece.

El error sistemático en la composición produce un grado pequeño de inconsistencia, ya que el modelo es capaz de reproducir esas anomalías (no se distinguen de un comportamiento correcto), hasta que el valor de  $\epsilon$  es considerablemente alto. No obstante, cuando dicho error alcanza una magnitud elevada,  $\epsilon > 50\%$ , provoca una importante incoherencia entre la composición y las temperaturas, dando lugar a resultados negativos del test de consistencia. Por el contrario, la incidencia de un error aleatorio de igual magnitud afecta en mayor medida a la consistencia, a causa de la importante distorsión que produce en la función  $(T, x_1)$ . Por tanto, menores cantidades de error son admitidas por el test. Los errores en las propiedades de los compuestos puros tienen también una influencia importante. Los efectos del error sobre la temperatura de fusión son similares a los que causa un error sistemático sobre la serie de datos. Por otra parte, el error sobre la entalpía de fusión solo produce importantes errores de consistencia cuando es elevado.

#### 4.4. Equilibrio líquido-líquido.

Los resultados de la aplicación del test de consistencia a series de datos artificiales de LLE se recogen en la **Tabla 4**. La introducción de cualquier error sistemático en la temperatura no produce una respuesta del test de consistencia, al menos en el caso usado como ejemplo. Esto es una consecuencia inevitable de la falta de condiciones de contorno para la curva de equilibrio, que son un elemento necesario para que el método pueda distinguir este tipo de errores. Si existe una leve disminución del valor de los parámetros del test, pero en todo caso es poco significativa. Los errores aleatorios en la temperatura producen un efecto importante tanto en la forma integral del test, **Figura 6a-b**, como en la forma diferencial, **Figura 6c-d**.

La introducción de un error sistemático en la composición de una de las fases provoca causa que el test no verifique los sistemas, incluso para valores de  $\epsilon$  moderados. En estos casos, el test diferencial presenta un índice de rechazo mayor que la forma integral. Los puntos que quedan por encima de la curva de solubilidad son rechazados en todos los casos, debido a su error elevado, **Figura 7**. En todo caso, la falta de condiciones de contorno no permite distinguir si la inconsistencia es debida a los datos o al modelo. Los errores aleatorios en la composición tienen un efecto menor, pero aun así importante sobre los parámetros del test de consistencia. En todos los casos, la forma diferencial del test resulta ser la condición limitante. Del análisis realizado para este conjunto de sistemas artificiales, se deduce que el test de consistencia es capaz de detectar los errores significativos en las series de datos de diferentes tipos de equilibrio. No



obstante, el grado de error admitido depende del equilibrio de fase que se esté tratando y, en realidad, de la forma concreta de la curva de equilibrio. Por la misma razón, este análisis es limitado y se requiere una comprobación del funcionamiento del test sobre sistemas reales.

### 5. Aplicación del test de consistencia a series de datos reales.

Los errores presentes en las series de datos reales son de naturaleza y cantidad casi imprevisible. Además, el error experimental no se muestra de forma aislada sobre una única variable sino que se encuentra en cada cantidad medida (si bien en ocasiones, puede observarse un error característico en una de ellas). Se requiere por ello, verificar el funcionamiento del test en su aplicación a casos reales. Al mismo tiempo, se ofrece una medida de la inconsistencia para un conjunto de sistemas, evidentemente un pequeño sesgo de la cantidad de sistemas publicados en la literatura, que carecen de ninguna verificación termodinámica en sus artículos de origen. Un conjunto de 120 sistemas<sup>22-66</sup> (60 VLE con no volátil, 30 SLE y 30 LLE) tomados de la literatura, son analizados y los resultados obtenidos se recogen en la **Tabla 5-7**. En todos los casos, se ha realizado el ajuste de los datos, empleando la forma más adecuada del modelo propuesto y mediante el procedimiento descrito antes. Cuando se han encontrado datos de las cantidades de mezcla,  $v^E$  y  $h^E$ , estas han sido incluidas en el ajuste. En caso contrario, siempre y cuando se han podido obtener estimaciones fiables, se ha recurrido a métodos predictivos para proporcionar valores de  $h^E$  (por ejemplo, UNIFAC<sup>8</sup> o COSMO-RS<sup>67</sup>).

El análisis de resultado para los VLE, **Tabla 5**, muestra un índice de rechazado de, aproximadamente, el 40 % de los sistemas para una  $\kappa_{\psi}=3$ , si bien este número cae hasta el 12% cuando  $\kappa_{\psi}=5$ . En los sistemas rechazados se observan, principalmente tres causas: 1) Incoherencia entre la presión de vapor del volátil y los datos de equilibrio. 2) Forma irregular de la curva, con la presencia de un “valle” que no se logra recoger con ninguno de los modelos probados. 3) Inclusión de datos de equilibrio dentro de la región de inmiscibilidad (en VLLE), los cuales son evidentemente rechazados. En pocos casos se observan errores aleatorios significativos, por lo que se asume que las técnicas que se están empleando para estas determinaciones producen errores de este tipo pequeños.

Los resultados obtenidos para el conjunto de datos de SLE que incluyen sistemas eutécticos y no eutécticos, se observan en la **Tabla 6**. El 67% de las soluciones incluidas en la muestra son verificados por el test de consistencia. De entre los no verificados, cinco sistemas (indicados en la **Tabla 6** con los ID=1,7,14,20,22) rechazan más del 70% de los datos, indicando un elevado grado de inconsistencia en la serie. Por otra parte, hay ocho sistemas (ID= 4,5,8,9,21,22,28,30) en lo que no se rechaza ninguno de los valores reportados. Para uno de los sistemas verificados (ID=25) el porcentaje de datos es cercano al 50%, por lo que la utilización de dicha serie de datos debe realizarse con precaución. La presencia de errores aleatorios es más notoria en este tipo de equilibrios, constituyendo la segunda causa de rechazo en los datos. La principal causa de error sistemático parece provenir de la incoherencia entre las propiedades de fusión de uno o ambos componentes y los datos de equilibrio de la mezcla.

La **Tabla 7** recoge el resultado de la aplicación al conjunto de datos de LLE. El 53% de los sistemas estudiados han sido verificados por el test de consistencia propuesto. Las dos formas del test (integral y diferencial) han sido aplicadas solo para aquellos sistemas para los que se dispone de alguna información sobre las dos fases líquidas. Cuando los datos no recogen las composiciones conjugadas de las dos fases, estas han



sido interpoladas del resto de los datos disponibles. En la mayoría de los casos rechazados, tanto la forma integral como la diferencial coinciden en el resultado, si bien la segunda rechaza más datos que la primera en casi todas las ocasiones. Solo en dos sistemas (ID:11 y 12) las dos formas del test se contradicen, y en ambos casos el número de datos rechazados es pequeña, por lo que la no verificación es consecuencia del elevado error de algunos puntos concretos. En general, el efecto de la zona crítica (UCST o LCST) es fundamental para el resultado del test.

Se ha seleccionado un pequeño conjunto de sistemas de cada tipo de equilibrio para realizar un análisis más pormenorizado del funcionamiento y los resultados del test de consistencia. Cada uno de esos casos se desarrolla a continuación.

### 5.1. Equilibrio líquido vapor isotérmico de la solución Etanol + [emim][BTI].

Los datos de VLE publicados por Kato and Gmehlingen,<sup>22</sup> que se muestran en la **Figura 3a,b** fueron correlacionados junto a valores de las cantidades de mezclado obtenidos de la literatura.<sup>23-27</sup> El ajuste obtenido para  $\gamma_1$  (**Figura 3b**) es aceptable, y produce una curva coherente para  $\gamma_2$ . El resultado de la forma integral del test se muestra sobre los datos experimentales en la **Figura 3a**, mostrando que se logra reproducir bien el comportamiento de los mismos. Efectivamente, los parámetros de inconsistencia punto a punto,  $\hat{\psi}_i$ , representados en la **Figura 3c** son positivos en todos los casos, verificando cada uno de los datos. Estos valores puntuales, que son una medida de la coherencia del conjunto datos-modelo-realidad, muestra una disminución de leve magnitud al partir desde el compuesto volátil puro, que alcanza un mínimo en la cercanía de  $x_1=0.8$  y luego aumenta. Por lo tanto, el test de consistencia verifica esta serie de datos y su uso puede ser recomendado.

### 5.2. Equilibrio líquido-líquido-vapor isotérmico de la solución Ciclohexano + [emim][BTI].

La serie de datos medidas por Kato et al.<sup>28</sup> para el sistema ciclohexano + [emim][BTI] medido en condiciones isotérmicas,  $T=353.15$  K se analiza a continuación, como un ejemplo de sistema con VLLE. Los mismo autores reportan en sus datos una zona de inmiscibilidad que, a la temperatura de trabajo (353 K), ocupa el intervalo de composiciones  $x_1 \approx (0.18, 1)$ .<sup>28</sup> Los datos reportados por los autores se recogen en la **Figura 4a**, mientras que los coeficientes de actividad que se calculan a partir de los mismos se recogen en la **Figura 4b**. El modelado de estos datos con el modelo propuesto en la sección 3, se realiza incluyendo los datos de entalpía de exceso medidos por los mismo autores.<sup>28</sup> El ajuste de los coeficientes de actividad, **Figura 4b**, es aceptable, a pesar de que en la zona más rica en el LI haya una diferencia significativa, ya que en esta región el error admisible en  $\gamma_1$  es elevado. La curva de equilibrio producido por la forma integral del test se muestra en la **Figura 4a**, observándose un comportamiento similar al experimental, tanto en la región trifásica como en la bifásica. Los parámetros punto a punto,  $\delta\hat{\psi}_i$ , obtenidos se representan en la **Figura 4c**. En la zona inmiscible todos los puntos muestran un valor negativo pero, como se indicó en anteriormente<sup>12</sup> estos datos no deben ser tenidos en cuenta para la valoración global del test. Esto se debe a que son valores irreales, ya que un VLLE de una binaria, a temperatura constante, está descrito por un solo punto, de coordenadas  $(p, x_1^I, x_1^{II}, y_1)$ . En la región bifásica, únicamente dos puntos resultan con un grado de inconsistencia mayor que el permitido, siendo el parámetro global positivo. Por tanto, esta serie de datos es verificada por el test de consistencia propuesto en este trabajo.

### 5.3. Equilibrio líquido-vapor isobárico de la solución metanol + [emim][DMP]

Los dos casos analizados previamente corresponden a sistemas medidos en condiciones isotérmicas, que son más habituales en los estudios sobre VLE binarios con compuestos no volátiles. Como ejemplo de la aplicación a un sistema isobárico, se utilizan los datos de la disolución de metanol en [emim][DMP] medidos por Cai et al.<sup>29</sup> a  $p=101.32$  kPa, Figura 5. Estos datos se modelan juntos a datos de entalpía publicados por Zhao et al.,<sup>30</sup> obteniéndose los coeficientes de actividad que se representan en la Figura 5b y la entalpía de exceso representada en la Figura 5d. A este modelo se le denomina aquí “modelo A” y se representa en negro en las figuras indicadas. El modelo reproduce adecuadamente los coeficientes de actividad (Figura 5b), y logra una representación cualitativamente aceptable de la entalpía de exceso (Figura 5d), por lo que la valoración global de la correlación es buena. La aplicación del test de consistencia produce los resultados que se muestran en la Figura 5a, observándose que logra recoger el comportamiento experimental y la curva de VLE es coherente en todo el intervalo de composiciones. Todos los puntos experimentales son validados por el test de consistencia, Figura 5c, por lo que el sistema se considera consistente.

Este ejemplo se utiliza a continuación para demostrar la importancia de incluir la entalpía de exceso (y en general, otras cantidades termodinámicas) en el modelo de correlación. En la Figura 5 se traza en color rojo los resultados obtenidos para el “Modelo B”, que compuesto por el mismo modelo propuesto en la §3, pero con parámetros diferentes al del modelo A. En particular, este Modelo B se ha obtenido mediante el ajuste de los datos de VLE, asumiendo que la entalpía de exceso es nula. Los coeficientes de actividad experimentales se reproducen con una calidad similar al caso anterior, Figura 5b. La aplicación del test de consistencia produce una curva de equilibrio que, en la región para la que se dispone de datos experimentales, Figura 5a, es similar a la del modelo A. De hecho, limitando la observación a esta región, el conjunto modelo-datos quedaría verificado también en este caso. Sin embargo, este modelo no es termodinámicamente correcto, como se deduce tanto del comportamiento anómalo de los coeficientes de actividad, Figura 5b, y de la curva de equilibrio, figura insertada en la Figura 5a, fuera del rango experimental. La utilización del modelo B en aplicaciones prácticas conduciría a errores importantes, por lo que no se recomienda su uso. En conclusión, el conjunto datos-modeloA es verificado por el test de consistencia, pero el datos-modeloB no.

### 5.4. Equilibrio líquido-vapor isobárico de la solución Agua+[beim][Triflate]

Los datos experimentales medidos por Orchilles et al.<sup>31</sup> para el VLE iso- $p$  ( $p=100$  kPa) de la disolución de agua en [beim][Triflate] se muestran en la Figura 6a. En esta representación se observa una inflexión de la curva en el rango de composiciones  $x_1 \in (0.76, 0.96)$ , formando una especie de “valle”. Este comportamiento es frecuente en los datos de VLE iso- $p$  en soluciones con líquido iónicos, pero no está demostrado que sea un comportamiento ordinario de la solución, pudiendo deberse a un error sistemático en la composición, debido a deficiencias en el mezclado. La aplicación del test de consistencia, utilizando el modelo previamente ajustado a los datos de VLE (Figura 6b), produce la curva de equilibrio que se muestra en la Figura 6a. Esta resulta coherente en todo el rango de composiciones, como se muestra en la figura insertada en la Figura 6a. No obstante, el comportamiento anómalo citado antes no pudo ser descrito con ninguna forma del modelo (al menos ninguna que resultara coherente), lo que sugiere que, efectivamente dicho fenómeno puede provenir de un error sistemático en la composición. El análisis de la Figura 6c, donde se recogen los valores del parámetro de inconsistencia punto a punto para el conjunto de datos indicados, muestra un



comportamiento regular de los errores causados por la variación anómala de la pendiente de la función  $T=T(x_1)$ . En total, un 48% de los datos son rechazados debido a este error, por lo que no se puede aceptar la validez del sistema, el cual se cualifica de inconsistente.

### **5.5. Equilibrio sólido-líquido de la solución Ibuprofeno + Menthol.**

Los datos publicados por Stott et al.<sup>32</sup> para la solución eutéctica de Ibuprofeno y mentol, se muestran en la Figura 7a. Los coeficientes de actividad (Figura 7b) se modelan utilizando el modelo propuesto, sin incluir datos adicionales, ya que no se encuentran datos en la literatura para esta solución. La reproducción de los  $\gamma_i$  es aceptable, como se deduce de la Figura 7b comportamiento del sistema es aceptable. La curva de equilibrio obtenida mediante la aplicación de la forma integral del test se representa sobre los datos en la Figura 7a, observándose un comportamiento similar al experimental. Los parámetros,  $\hat{\psi}_i$ , para cada punto (Figura 7c) son positivos salvo para dos de los datos, que es el único que no es verificado por el test de consistencia, ambos en la curva de solubilidad del compuesto 1. Como resultado, este sistema es verificado por el test de consistencia. No obstante, una comprobación como está durante la etapa de experimentación, hubiera sugerido que era necesario repetir, al menos, el peor de los dos datos.

### **5.6. Equilibrio sólido-líquido de la solución Naftaleno + Eicosano.**

Los valores recogidos en la Figura 8 fueron tomados de la publicación de Khimeche et al.<sup>33</sup> En la curva de solubilidad del segundo componente se observa una tendencia diferente entre los puntos más cercanos al producto puro y los de la zona eutéctica, ver Figure 8a. Los coeficientes de actividad presentan un comportamiento irregular, y un valor relativamente pequeño, Figure 8b. El resultado del modelado de los mismos se representa en la Figura 8b, donde se observa un comportamiento diferenciado, y un grado de error elevado. La curva de equilibrio que produce el test de consistencia, Figura 8a, reproduce, sin embargo, el comportamiento experimental con una precisión aceptable. Tal es así, que la mayoría de los puntos del sistema (70% del total) presentan valores positivos de  $\hat{\psi}_i$ . Las principales excepciones son los datos de la curva de solubilidad del componente 2, cercanos a la región eutéctica, donde el grado de inconsistencia es superior al admisible y los puntos más cercanos al producto puro 1. Esta particular distribución de inconsistencia sugiere que la serie de datos fue medida en dos ensayos diferentes y que algún factor (probablemente la pureza de los productos) vario entre uno y otro. El sistema es verificado por el test de consistencia global, si bien el conjunto de datos indicados deben eliminarse para cualquier uso práctico de esta información experimental.

### **5.7. Equilibrio sólido-líquido de la solución Acido decanodioico+Acido 3-methyl heptanodioico**

En el caso anterior se demostró como el test de consistencia reacciona rechazando aquellos datos experimentales que superan el error admisible. Un caso en el que el test permite rechazar una serie de datos completa se ilustra utilizando los valores reportados por Wang y Chan.<sup>34</sup> La Figura 9 muestra dichos valores, junto con la curva de equilibrio generada por el test de consistencia, obtenido usando el modelo ajustado a los datos de SLE. La presencia de datos erróneos es clara en la mera representación (Figura 9ab) y queda recogida en los parámetros punto a punto del método Figura 9c. Además de la fuerte influencia del error aleatorio, se observan desviaciones sistemáticas en las curvas de solubilidad de los dos compuestos: En el caso del compuesto 1, la temperatura de



fusión calculada no coincide con la que se extrapola de los datos. Por el contrario, para el compuesto 2 es la pendiente (es decir, la entalpía de fusión) la que no es coherente. En síntesis, y aceptando que el modelo que se muestra en la Figura 9 es el mejor de varios posibles, se puede asegurar que el conjunto de los datos presentados en dicha figura, no son consistentes.

#### **5.8. Equilibrio líquido-líquido de la solución Metanol + Hexano.**

Para el primer ejemplo de aplicación del método propuesto a un caso equilibrio líquido-líquido se emplean los datos publicados por Orge et al.<sup>35</sup> para la solución Metanol + Hexano, que se representan en la Figura 8a. El modelado de dichos datos se realiza de forma conjunta con datos de propiedades de mezclado tomadas de la literatura.<sup>35-38</sup> La curva de equilibrio producida por el test de consistencia se representa sobre los datos de  $(T, x_1^I, x_1^{II})$  en la Figura 10a, la cual reproduce, al menos en una valoración gráfica, el comportamiento experimental. Los parámetros punto a punto del test,  $\hat{x}_1^I$ , resultan positivos salvo para un solo punto de la fase rica en el componente 2, Figura 10b. Por tanto, la forma integral del test verifica esta serie de datos. La representación de las variables de la forma diferencial del test,  $(x_1, \zeta_i)$  se recoge en la Figura 8c, incluyendo tanto los valores experimentales y como los obtenidos del test. En la distribución de los datos experimentales se observa que los dos puntos de menor temperatura se salen de la tendencia. No obstante, el nivel de inconsistencia de estos puntos es inferior al máximo admisible, y no son rechazados por la forma diferencial, Figura 10d. Se concluye, por tanto, que esta forma del test también verifica la serie de datos.

#### **5.9 Equilibrio líquido-líquido de la solución [mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] + Decane.**

Los datos publicados por Domanska et al.<sup>39</sup> para el sistema IL+hidrocarburo, se muestran en la Figura 11a. Estos datos solo incluyen valores para la fase rica en el líquido iónico. No obstante, siguiendo las observaciones de los autores, que reportan la elevada inmiscibilidad de la otra fase (baja composición), se asume que las composiciones de equilibrio son arbitrariamente pequeñas. No se han encontrado datos de las propiedades de mezcla para este sistema. No obstante, dada la relativa calidad<sup>39</sup> de la estimación del LLE proporcionada por COSMO-RS,<sup>67</sup> se utilizan valores de  $h^E$  estimados mediante dicho modelo a tres temperaturas (280, 290 y 300 K). La curva de equilibrio producida por el test integral se recoge en la Figura 11a, junto a los datos experimentales, mientras que la valoración punto a punto se representa en la Figura 11b. Los resultados muestran una inconsistencia importante en los datos a menor temperatura, los cuales incluso presenta un comportamiento diferente al del resto de la serie. Esto produce que algunos datos, (36% del total) sean rechazados. No obstante, la valoración global de la consistencia es favorable.

#### **5.10. Equilibrio líquido-líquido de la solución Dimethyl carbonate + Tetradecane.**

Los datos experimentales de Gonzalez et al.<sup>40</sup> se muestran en la Figura 12a junto a la curva de equilibrio producida por el test de consistencia, utilizando el modelo ajustado a los datos de LLE<sup>40</sup> y las  $h^E$  estimadas por COSMO-RS.<sup>67</sup> La valoración punto a punto del sistema se recoge en la Figura 12b, mostrando que la mayor parte de los datos de la serie no son verificados por el test de consistencia. Esto supone que el conjunto datos-modelo para este sistema tiene un nivel de inconsistencia no admisible. No obstante, la distribución de los parámetros puntuales no es aleatoria, por lo que no es posible distinguir si se trata de un problema de modelado o un error sistemático de la serie de datos.

#### **5.10. Equilibrio líquido-líquido de la solución Diethylene Glycol Diethyl ether + Water.**

Los datos publicados por Li et al.<sup>41</sup> se representan en la Figura 13a, observándose que, al contrario que el resto de los ejemplos de LLE presentados aquí, en este sistema la solubilidad disminuye con la temperatura. La curva de equilibrio producida por el test de consistencia, empleando el mejor modelo obtenido de la correlación de los datos, se representa sobre la misma Figura 13a. Aunque los valores a baja temperatura se recogen bien, la fase I no está bien reproducida por el modelo. Esto puede deberse a una deficiencia del modelo o a la presencia de un error sistemático en la medida de la composición. En todo caso, la valoración punto a punto del test integral, Figura 13b, muestra que la mayor parte de los datos de esta fase no son verificados por el test de consistencia. El test diferencial, Figura 13c, tampoco permite identificar la naturalización del error, pero demuestra que el conjunto de resultados no supera el test de consistencia. Desgraciadamente, los autores del trabajo no proponen una modelización de los datos, y por lo tanto no existe un referente que permita dilucidar si es posible un mejor modelado. En conclusión, y a falta de una mejor modelización (si esta fuera posible), el sistema no es verificado por el test de consistencia.

### Conclusiones

El método que se ha desarrollado en este trabajo permite valorar la calidad termodinámica de las series de datos experimentales, y la validez de los modelos desarrollados para representar los mismos, para tres tipos de equilibrio de fases: VLE con un compuesto no volátil, SLE y LLE. Se pretende con esto suplir la actual carencia de herramientas para valorar los datos experimentales de este tipo de equilibrios, injustificable dada la importancia de los mismos.

Este procedimiento es la adaptación de uno desarrollado previamente para evaluar los VLE de soluciones de compuestos volátiles. Dicho test supone la combinación de ecuaciones termodinámicas de necesario cumplimiento (que representan la realidad física del problema), un modelo de correlación de altas prestaciones para reproducir el comportamiento experimental y ciertas estrategias de cálculo. Dichas estrategias, que han sido de sobra descritos arriba, permiten superar los impedimentos que han impedido, hasta ahora, el desarrollo de test de consistencia para los tipos de equilibrios indicados.

La aplicación del nuevo test de consistencia a casos artificiales y reales ha permitido demostrar que es suficientemente capaz de detectar los fenómenos indeseables en las series de datos experimentales, así como los errores de modelado. La sensibilidad del test de consistencia puede adaptarse a las necesidades de los usuarios, modificando el parámetro  $K_{\psi}$ , cuyo valor debe ser reportado en todo caso.

Especial consideración debe realizarse sobre el LLE, cuya especial naturaleza (equilibrio de fase sin cambio de estado) hace más difícil su valoración. Las condiciones expuestas aquí son suficientes para realizar la valoración de la mayor parte de los sistemas, si bien no permiten diferenciar los errores sistemáticos de los de modelado. No obstante, es necesario realizar un acercamiento más detallado a los diferentes casos posibles, especialmente en sistemas multicomponentes, lo cual se valorará en trabajos futuros de esta serie.

### Literatura citada

1. Wisniak J, Apelblat A, Segura H. An assessment of thermodynamic consistency tests for vapor-liquid equilibrium data. *Phys. Chem. Liq.* 1997;36:1-58.
2. Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. 7<sup>th</sup> edition. Mc Graw Hill, New York.

3. Herington EFG. A Thermodynamic Test for the Internal Consistency of Experimental Data on Volatility Ratios. *Nature*. 1947;160:610-611.
4. Redlich O, Kister T. Thermodynamics of Nonelectrolyte solutions. *Ind. Eng. Chem.* 1948;40:341-345.
5. Van Ness HC. Precise testing of binary vapour-liquid equilibrium data by Gibbs-Duhem equation. *Chem. Eng. Sci.* 1959;11:118-124.
6. Van Ness HC, Byer SM, Gibbs RE. Vapor-Liquid Equilibrium: Part 1. An appraisal of data reduction methods. *AIChE J.* 1973;19:238-244.
7. Van Ness, HC. Thermodynamics in the treatment of vapor/liquid equilibrium (VLE) data. *Pure & Appl. Chem.* 1995;67:859-872.
8. Fredenslund A, Gmehling J, Rasmussen P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC a group contribution method. Amsterdam: Elsevier, 1977.
9. Kojima K, Moon HM, Ochi, K. Thermodynamic consistency test of vapor-liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilib.* 1990;56:269-284.
10. Wisniak J. A new test for the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993;32:1531-1533.
11. Tamir A, Wisniak J. Vapor-liquid equilibria at 760 mm mercury in the ternary system methanol-acetonitrile-propyl bromide. *J Chem Eng Data.* 1987;32:291-293.
12. Fernandez, L.; Ortega, J.; Wisniak, J. A rigorous method to evaluate the consistency of experimental data in phase equilibria. Application to vapor-liquid equilibrium (VLE) and vapor-liquid-liquid equilibrium (VLLE). *AIChE J.* 2016 In press.
13. Fernández, L (test multicomponente)
14. Sun, R. Y.; Sun, Q. Consistency test for VLE data of salt-containing systems at fixed liquid composition. *Fluid Phase Equilib.* 2004;221:35-40.
15. José O. Valderrama, Alfonso Reátegui, Wilson W. Sanga. Thermodynamic Consistency Test of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Mixtures Containing Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47:8416-8422.
16. J. W. Kang, V. Diky, R. D. Chirico, J. W. Magee, C. D. Muzny, A. F. Kazakov, K. Kroenlein, M. Frenkel. *J. Chem. Eng. Data*, 2014;59:2283-2293.
17. L. P. Cunico, R. Ceriani, B. Sarup, J. P. O'Connell, R. Gani. *Fluid Phase Equilib.* 2014;362:318-327.
18. D Othmer, P Tobias. Liquid-liquid extraction data-the line correlation. – *Ind. Eng. Chem.* 1942;34:693-696.
19. J Ortega, F Espiau, J Wisniak. New parametric model to correlate the Gibbs excess function and other thermodynamic properties of multicomponent systems. Application to binary systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010;49:406-421.
20. Espiau, F.; Ortega, J.; Fernández, L.; Wisniak, J. Liquid-Liquid Equilibria in Binary Solutions Formed by [Pyridinium-Derived][F<sub>4</sub>B] Ionic Liquids and Alkanols: New Experimental Data and Validation of a Multiparametric Model for Correlating LLE Data. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 12259-12270.
21. Fernández L, Pérez E, Ortega J, Canosa J, Wisniak J. Multiproperty modeling for a set of binary systems. Evaluation of a model to correlate simultaneously several



- mixing properties of methyl ethanoate + alkanes and new experimental data. *Fluid Phase Equilib.* 2013;341:105-123.
22. Kato R, Gmehling J. Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and c1 data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI). 2005;37:603-619.
  23. Nebig, S.; Bolts, R.; Gmehling, J. Measurement of vapor-liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies (HE) of binary systems with 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and prediction of these properties and A using modified UNIFAC (Dortmund). *Fluid Phase Equilib.*, 2007;258:168-178
  24. Deng, Y.; Husson, P.; Youngs, T. G. A.; Kett, V. L.; Hardacre, C.; Costa Gomes, M. F. Volumetric properties and enthalpies of solution of alcohols  $C_kH_{2k+1}OH$  ( $k = 1, 2, 6$ ) in 1-methyl-3-alkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide  $\{[C_1C_nIm][NTf_2] \text{ } n = 2, 4, 6, 8, 10\}$  ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.*, 2011, 43, 1708-1718
  25. Salinas, R.; Pla-Franco, J.; Lladosa, E.; Monton, J. Density, Speed of Sound, Viscosity, and Excess Properties of Binary Mixtures Formed by Ethanol and Bis(trifluorosulfonyl)imide-Based Ionic Liquids *J. Chem. Eng. Data*, 2015, 60, 525-540
  26. Yao, H.; Zhang, S.; wang, J.; Zhou, Q.; Dong, H.; Zhang, X. Densities and Viscosities of the Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with N-Methyl-2-pyrrolidone or Ethanol at  $T = (293.15 \text{ to } 323.15) \text{ K}$ . *J. Chem. Eng. Data*, 2012, 57, 875-881
  27. Seoane, R. G.; Gonzalez, E. J.; Gonzalez, B. 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids as solvents in the separation of azeotropic mixtures. *J. Chem. Thermodyn.*, 2012, 53, 152-157
  28. Kato, R.; Krummen, M.; Gmehling, J. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria and excess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 224, 47-54. (Ref 15 VLE)
  29. Cai, F.; Wu, X.; Chen, C.; Chen, X.; Asumana, C.; Haque, M. R.; Yu, G. Isobaric vapor-liquid equilibrium for methanol + dimethylcarbonate + phosphoric-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* 2013, 352, 47-53. (ref 32 VLE)
  30. Zhao, J.; Yan, S.; Zhao, Z. Measurement and correlation of mixing heat and specific heat capacity for binary solution: 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate +  $H_2O/C_2H_5OH/CH_3OH$ . *Computers and Applied Chemistry*, 2011, 28(9), 1167-1170.
  31. Orchilles, A. V.; Pablo J. Miguel, P. J.; Gonzalez-Alfaro, V.; Vercher, E.; Martínez-Andreu, A. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of 1-Propanol + Water + Trifluoromethanesulfonate-Based Ionic Liquid Ternary Systems at 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 4454-4460.
  32. Stott, P. W.; Williams, A. C.; Barry, B. W. Transdermal delivery from eutectic systems: enhanced permeation of a model drug, ibuprofen. *J. Controll. Rel.* 1998, 50, 297-308.

33. Khimeche, K.; Boumrah, Y.; Benziane, M.; Dahmani, A. Solid–liquid equilibria and purity determination for binary n-alkane + naphthalene systems. *Thermochim. Acta.* 2006, 444, 166-172.
34. Wang, T.-C.; Chan, C.-Y. Solid–Liquid Equilibria for Six Binary Mixtures of Nonanedioic Acids, Decanedioic Acid, 3-Methylheptanedioic Acid, 2,2-Dimethylbutanedioic Acid, and 2,3-Dimethylbutanedioic Acid. *J. Chem. Eng. Data.* 2014, 59, 3814-3819.
35. Orge, B.; Iglesias, M.; Rodriguez, A.; Canosa, J. M.; Tojo, J. Mixing properties of(methanol, ethanol, or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane and n-octane) at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 1997, 133, 213-227.
36. Battler, J. R.; Rowley, R. L. Excess enthalpy of four partially miscible binary liquid mixtures near their critical solution temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 1990, 35, 334-338
37. Kurihara, K.; Iguchi, T.; Banaka, T.; Ochi, K.; Kojima, K. Measurement and correlation of excess molar enthalpies for the partially miscible systems 2-butanone + water and methanol + hexane. *Fluid Phase Equilib.*, 2001, 180, 59-69
38. Orge, B.; Rodriguez, A.; Canosa, J. M.; Marino, G.; Iglesias, M.; Tojo, J. Variation of Densities, Refractive Indices, and Speeds of Sound with Temperature of Methanol or Ethanol with Hexane, Heptane, and Octane. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, 44, 1041-7
39. Domanska, U.; Pobudkowska, A.; Eckert, F. Liquid–liquid equilibria in the binary systems (1,3-dimethylimidazolium, or 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate + hydrocarbons). *Green Chem.* 2006, 8, 268-276.
40. Gonzalez, J. A.; García, I.; Cobos, J. C.; Casanova, C. Thermodynamics of binary mixtures containing organic carbonates. 4. Liquid-liquid equilibria of dimethyl carbonate + selected n-alkanes. *J. Chem. Eng. Data* 1991, 36, 162-164.
41. Li, X.-X.; Liu, Y.-X.; Wei, X.-H. Density, Viscosity, and Surface Tension at 293.15 K and Liquid-Liquid Equilibria from 301.15 K to 363.15 K under Atmospheric Pressure for the Binary Mixture of Diethylene Glycol Diethyl Ether + Water. *J. Chem. Eng. Data* 2004, 49, 1043-1045.
42. García-Mardones, M.; Barrós, A.; Bandrés, I.; Artigas, H.; Lafuente, C. Thermodynamic properties of binary mixtures combining two pyridinium-based ionic liquid. *J. Chem. Thermodyn.* 2012, 51, 17-24. (Ref 7 VLE)
43. Kato, R.; Gmehling, J. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria of binary systems containing the ionic liquids [EMIM] [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], [BMIM] [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], [MMIM][(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] and oxygenated organic compounds respectively water. (ref 16 VLE).
44. Nebig, S.; Bolts, R. Gmehling, J. Measurement of vapor–liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies (HE) of binary systems with 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and prediction of these properties and  $\gamma^\infty$  using modified UNIFAC (Dortmund). *Fluid Phase Equilib.* 2007, 258, 168-178. (ref 22 VLE)
45. Nebig, S.; Liebert, V. Gmehling, J. Measurement and prediction of activity coefficients at infinite dilution ( $\gamma^\infty$ ), vapor–liquid equilibria (VLE) and excess

- enthalpies ( $h^E$ ) of binary systems with 1,1-dialkyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide using mod. UNIFAC (Dortmund) Fluid Phase Equilib. 2009, 277, 61-67. (ref 23 VLE)
46. Verevkin, S. P.; Safarov, J.; Bich, E.; Hassel, E.; Heintz, A. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids Vapor pressures and activity coefficients of n-alcohols and benzene in binary mixtures with 1-methyl-3-butyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) imide. Fluid Phase Equilib. 2005, 236, 222-228.
  47. Orchilles, A.V.; Miguel, P. J.; Vercher, E.; Martinez-Andreu, A. Ionic Liquids as Entrainers in Extractive Distillation: Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Acetone + Methanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate. J. Chem. Eng. Data 2007, 52, 141-147.
  48. Orchilles, A. V.; Miguel, P. J.; Gonzalez-Alfaro, V.; Vercher, E.; Martinez-Andreu, A. Isobaric VaporLiquid Equilibria of 1-Propanol + Water +Trifluoromethanesulfonate-Based Ionic Liquid Ternary Systems at 100 kPa. J. Chem. Eng. Data 2011, 56, 4454-4460.
  49. Andreatta, A. E.; Francisco, M.; Rodil, E.; Soto, A.; Arce, A. Isobaric vapour-liquid equilibria and physical properties for isopropyl acetate + isopropanol + 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide mixtures. Fluid Phase Equilib. 2011, 300, 162-171.
  50. Minnick, D. L.; Scurto, A. M. Vapor-liquid equilibrium in the production of the ionic liquid, 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide ([HMim][Br]), in acetone. Fluid Phase Equilib. 2014, 365, 11-19.
  51. Calvar, N.; González, B.; Gomez, E.; Dominguez, A. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa. J. Chem. Eng. Data 2006, 51, 2178-2181.
  52. Calvar, N.; Gonzalez, B.; Gomez, E.; Dominguez, A. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems Containing the Ionic Liquid at 101.3 kPa. J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 820-825.
  53. Calvar, N.; González, B.; Gómez, E.; Domínguez, A. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Butyl-3-methylimidazolium Methylsulfate and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa. J. Chem. Eng. Data 2009, 54, 1004-1008
  54. Li, W.; Sun, D.; Zhang, T.; Huang, Y.; Zhang, L.; Zhang, Z. Phase Equilibrium Study of Binary and Ternary Mixtures of Ionic Liquids + Acetone + Methanol. J. Chem. Eng. Data 2014, 59, 3975-3981.
  55. Domanska, U. Measurement and correlation of the solubility of 1-alkanols ( $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ), in n-alkanes ( $C_7$ - $C_{16}$ ). Fluid Phase Equilib. 1996, 114, 175-188.
  56. Jakob, A.; Joh, R.; Rose, C.; Gmehling, J. Solid-liquid equilibria in binary mixtures of organic compounds. Fluid Phase Equilib. 1995, 113, 117-126.
  57. Lohmann, J.; Gmehling, J. Solid-liquid equilibria for seven binary systems. J. Chem. Eng. Data 2001, 46, 333-336.



58. Shin, S. H.; Jeong, I.-Y.; Jeong, Y.-S.; Park, S.-J. Solid-liquid equilibria and the physical properties of binary systems of diphenyl carbonate, dimethyl carbonate, methyl phenyl carbonate, anisole, methanol and phenol. *Fluid Phase Equilib.* 2014, 376, 105-110.
59. Wang, T.-C.; Chan, C.-Y. Solid-Liquid Equilibria for Six Binary Mixtures of Nonanedioic Acids, Decanedioic Acid, 3-Methylheptanedioic Acid, 2,2-Dimethylbutanedioic Acid, and 2,3-Dimethylbutanedioic Acid. *J. Chem. Eng. Data* 2014, 59, 3814-3819.
60. Carta, R.; Dernini, S. Solubility of solid acetic acid in liquid organic solvents. *J. Chem. Eng. Data.* 1983, 28, 328-330.
61. Tamura, K.; Kasuga, T.; Nakagawa, T. Phase behavior and solid-liquid equilibria of aliphatic and aromatic carboxylic acid mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 2016, 420, 24-29.
62. Boudouh, I.; Djemai, I.; Gonzalez, J. A.; Barkat, D. Solid-liquid equilibria of biphenyl binary systems. *J. Mol. Liq.* 2016, 216, 764-770.
63. Heintz, A.; Lehmann, J. K.; Wertz, C. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 3. Liquid-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with Propan-1-ol, Butan-1-ol, and Pentan-1-ol. *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48, 472-474.
64. Bashir, M.; Rees, J. M.; Bashir, S.; Zimmerman, W. B. Characterization of atmospheric pressure microplasma produced from argon and a mixture of argon-ethylenediamine. *Physics Letters A.* 2014, 378, 32-33.
65. Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Sentby, E. H.; Solbraa, E. Liquid-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems Containing Glycols, Aromatic Hydrocarbons, and Water: Experimental Measurements and Modeling with the CPA EoS. *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 977-983.
66. Wu, C.-T.; Marsh, K. N.; Deev, A. V.; Boxall, J. A. Liquid-Liquid Equilibria of Room-Temperature Ionic Liquids and Butan-1-ol. *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48, 486-491.
67. Klamt, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 2224-2235.

#### Anexo A. Valoración de los errores admisibles.

El procedimiento para calcular los errores máximos admisibles se describió en los anexos de un trabajo anterior.<sup>14</sup> Estos valores se basan en las incertidumbres de las funciones de inconsistencia definidas en el test, denominadas  $\varepsilon_{\psi}^{M,0}$  y  $\varepsilon_{\zeta_i}^{M,0}$ . Estas se obtienen a partir de la ley de propagación de errores como:

$$\varepsilon_{\psi}^{M,0} = \varepsilon_{\psi} + \sum_{i=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right) \varepsilon_{x_i} \quad (\text{A.1})$$

$$\varepsilon_{\zeta_i}^{M,0} = \sum_{j=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \zeta_i^j}{\partial x_i^j} \right) \varepsilon_{x_i^j} + \sum_{j=1}^{n-1} \left( \frac{\partial \zeta_i^j}{\partial x_i^{II}} \right) \varepsilon_{x_i^{II}} \quad (\text{A.2})$$

Los valores proporcionados por las incertidumbres son relativamente pequeños y no tienen en cuenta muchos factores que incurren en la experimentación. En general, es admisible desde un punto de vista práctico errores superiores a lo indicado por esta incertidumbre. Por tanto, en un trabajo anterior se propuso que las incertidumbres aplicables puede incrementarse, según la necesidad de rigor en los datos, mediante factores de proporcionalidad, de la forma:

$$\varepsilon_{\psi}^M = \kappa_{\psi} \varepsilon_{\psi}^{M,0} \quad (A.3)$$

$$\varepsilon_{\zeta_i}^M = \kappa_{\zeta_i} \varepsilon_{\zeta_i}^{M,0} \quad (A.4)$$

El valor de  $\kappa_{\psi}$  recomendado varía según el tipo de equilibrio, siendo  $\kappa_{\psi}=5$  para VLE,  $\kappa_{\psi}=7$  para SLE y LLE. De los tres tipos de equilibrios tratados aquí, solo el LLE puede analizarse de forma diferencial, definiéndose el  $\kappa_{\zeta_i} = 5$ . El Test puede hacerse más estricto o flexible, disminuyendo o aumentando estos valores.

#### **Anexo B. Generación de los sistemas artificiales e introducción de errores controlados.**

Se han diseñado cuatro sistemas artificiales: dos en equilibrio liquido-vapor (uno en condiciones isobáricas y otro en condiciones isotérmicas), uno en equilibrio solido-líquido y uno en líquido-líquido. Los procedimientos y modelos utilizados para generar cada uno de ellos se describen a continuación, indicándose en cada caso las estrategias utilizadas para perturbar los datos con errores de magnitud controlada.

##### ***B1. Equilibrio líquido-vapor con un compuesto no volátil, medido en condiciones isobáricas.***

Se establece una solución artificial, formada por un compuesto volátil (1), cuya presión de vapor sigue la ecuación,

$$\log(p_1^{\circ} / \text{kPa}) = 6.00 - \frac{1200.0}{(T / \text{K}) - 30.0} \quad (B1)$$

y un compuesto no volátil (2),  $p_2^{\circ} \approx 0$ . La energía de Gibbs de exceso de la fase líquida esta solución se considera representada por la ecuación:

$$\frac{g^E}{RT} = 1.5x_1x_2 \quad (B2)$$

Mientras que la fase vapor se considera ideal,  $\Phi_1=1$ . Fijando la presión del sistema en  $p=100$  kPa, se obtiene la temperatura de ebullición a varias composiciones,  $x_1 \in [0,1]$  resolviendo la función  $F$  para cada una de ellas.

$$F = p - x_1 \gamma_1 p_1^{\circ} \quad (B3)$$

Una vez generado el sistema, se introducen diferentes tipos de errores:

- 1) *Error en la presión del sistema.* La presión del sistema se modifica de forma sistemática introduciendo un error de magnitud variables:  $p=p+\varepsilon$ . Las perturbaciones aleatorias en la presión requieren una elaboración más cuidadosa, ya que, generalmente, éstas solo se manifiestan en la temperatura. Es decir, cuando los experimentalistas reportan datos isobaricos acostumbran a aceptar que todos son medidos a la misma presión exactamente (por ejemplo, 100 kPa), si bien este valor puede variar por varias razones (circulación de fluidos en un ebulómetro, incertidumbre de medida). Al fijarse la presión en un valor

diferente al real, este problema esta aparentemente disimulado, pero su influencia se observa en las temperaturas reportadas. Para introducir este efecto en el sistema artificial, se han de calcular las temperaturas que resultan de resolver (B3) después de haber modificado las presiones aleatoriamente según:  $p=p+\varepsilon\eta$ , siendo  $\eta$  un número aleatorio entre -1 y 1.

- 2) *Error en la temperatura.* La inclusión de errores en la temperatura en sistemas isobáricos se realiza modificando la cantidad según:  $T=T+\varepsilon$  para errores sistemáticos y  $T=T+\varepsilon\eta$  para los sistemáticos.
- 3) *Error en la composición.* La modificación de la composición se realiza modificando la cantidad de moles del componente 1, de forma proporcional aplicando,  $n_1=x_1(1+\varepsilon/100)$  para errores sistemáticos y  $n_1=x_1(1+\varepsilon\eta/100)$  para aleatorios. A continuación, la composición se recalcula mediante:  $x_1=n_1/(n_1+x_2)$ .

### ***B2. Equilibrio líquido-vapor con un compuesto no volátil, medido en condiciones isotérmicas.***

Para generar el conjunto de datos isotérmicos se utilizaron las mismas ecuaciones que para el caso isobárico, B1-3, pero fijando la temperatura en  $T=300$  K en lugar de la presión. Para la introducción de los errores se siguieron los siguientes procedimientos:

- 1) *Error en la presión del sistema.* En sistemas isotérmicos, los valores de la presión se modifican aplicando directamente:  $p=p+\varepsilon$  para errores sistemáticos y  $p=p+\varepsilon\eta$  para los aleatorios.
- 2) *Error en la temperatura.* Las modificaciones sistemáticas de la temperatura se pueden modelar simplemente aplicando  $T=T+\varepsilon$ . No obstante, por las mismas razones expuestas en *error en la presión* para el caso isobárico, los errores aleatorios se introducen calculando, mediante (B3), las presiones que corresponden al conjunto de temperaturas alteradas mediante  $T=T+\varepsilon\eta$ .
- 3) *Error en la composición.* Se introducen de la misma forma que en el caso isobárico.

### ***B3. Equilibrio sólido-líquido.***

Se genera un sistema formado por dos compuestos si transiciones sólido-sólido,  $\Delta h_t=0$ , cuya capacidad térmica no varía entre las dos fases,  $\Delta c_{pt}=0$ . Las temperaturas y entalpías de fusión de los compuestos estas detalladas en la Tabla B1. La energía de Gibbs de exceso de la solución en fase líquida se corresponde exactamente con la ecuación:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \quad (B4)$$

Table B1. Fusion properties of the compounds used for the artificial systems.

	$T_{\text{fus}} / \text{K}$	$\Delta h_{\text{fus}} / \text{Jmol}^{-1}$
Compound 1	420.00	20000.0
Compound 2	385.00	34000.0



El conjunto de datos artificial se obtiene mediante un procedimiento de dos etapas: 1) Se determina el punto eutéctico resolviendo (13), empleando los coeficientes de actividad que se deducen de (B4) y las propiedades recogidas en la Tabla B1. 2) Para diferentes composiciones, repartidas homogéneamente en el intervalo  $x_1 \in (0,1)$ , se resuelve la ecuación:

$$F = x_i \gamma_i^l(x_1, T) - \Phi_i^{sl}(T) \quad (B5)$$

donde  $i=1$  si  $x_1 > x_e$  y  $i=2$  si  $x_1 < x_e$ .

Sobre esta serie de datos perfectamente consistente, se introducen una serie de errores controlados, como ya se hizo en el caso anterior. Los procedimientos para realizar esto son:

- 1) *Error en la temperatura.* Se introducen de forma análoga al caso de VLE isobárico, es decir:  $T=T+\varepsilon$  para errores sistemáticos y  $T=T+\varepsilon\eta$  para los aleatorios.
- 2) *Error en la composición.* Igualmente, se sigue el procedimiento descrito para los VLE, y que consiste en modificar el número de moles del componente 1 según:  $n_1=x_1(1+\varepsilon/100)$  para errores sistemáticos y  $n_1=x_1(1+\varepsilon\eta/100)$  para aleatorios. A continuación, se recalcula la composición, manteniendo la misma cantidad de moles del segundo componente:  $x_1 = n_1/(n_1+x_2)$ .
- 3) *Error en la temperatura y entalpía de fusión.* Las inconsistencia en las propiedades puras se estudiando modificando las del componente uno de forma sistemática mediante:  $T_{fus}=T_{fus}+\varepsilon$  o  $\Delta h_{fus}=\Delta h_{fus}+\varepsilon$ .

#### **B4. Equilibrio líquido-líquido**

Para generar una serie de datos de equilibrio líquido-líquido solo se requiere una ecuación para la energía de Gibbs de Exceso de la solución. En este caso se utiliza:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{750x_1x_2}{T} \quad (B6)$$

Los coeficientes de actividad que se deducen de (B6) se utilizan para resolver las ecuaciones de isoactividad (19) a diferentes temperaturas, obteniéndose conjuntos de datos:  $T, x_1^I, x_1^{II}$  que representan a un sistema en LLE consistente. Los errores se introducen siguiendo los siguientes procedimientos.

- 1) *Error en la temperatura.* Al igual que en cualquier otro caso isobárico, se introducen mediante las expresiones:  $T=T+\varepsilon$  para errores sistemáticos y  $T=T+\varepsilon\eta$  para los aleatorios.
- 2) *Error en la composición.* Para evitar problema de incoherencia, se ha obtado aquí por modificar las composiciones mediante expresiones diferentes a las del caso anterior. En todo caso, solo se modifica la composición del componente 1 en la fase II, usando:  $x_1^{II} = x_1^{II} + \varepsilon$  para errores sistemáticos y  $x_1^{II} = x_1^{II} + \varepsilon\eta$  para los aleatorios.

**Table 1.** Results of the proposed consistency test for the case of an artificial isobaric vapor-liquid equilibria with a non-volatile compound.  $\delta\bar{y}$  defined by (2), %NVP: Non validated points, in percentage respect to the total number of points in the data set.

Property affected	$\epsilon$	Systematic error		Random error	
		$\delta\bar{y}$	%NVP	$\delta\bar{y}$	%NVP
$p$ / kPa	2	0.85	11%	1.05	5%
	5	0.69	26%	0.39	16%
	10	0.11	37%	-0.55	79%
	20	-0.93	47%	-1.68	79%
$T$ / K	0.5	1.01	0%	1.04	0%
	1	0.94	21%	0.91	0%
	2	0.48	32%	0.51	16%
	5	-0.81	47%	-0.78	74%
$x_1$	10%	1.02	0%	0.96	0%
	20%	0.85	0%	0.31	26%
	50%	0.52	32%	-1.63	63%
	100%	-0.01	47%	-4.58	74%

**Table 2.** Results of the proposed consistency test for the case of an artificial isothermal vapor-liquid equilibria with a non-volatile compound.  $\delta\bar{y}$  defined by (2), %NVP: Non validated points, in percentage respect to the total number of points in the data set.

Property affected	$\epsilon$	Systematic error		Random error	
		$\delta\bar{y}$	%NVP	$\delta\bar{y}$	%NVP
$p$ / kPa	2	0.48	26%	0.06	42%
	5	-0.69	58%	-0.49	47%
	10	-2.64	84%	-4.07	65%
	20	-6.5	95%	-6.95	97%
$T$ / K	0.5	0.91	0%	0.9	0%
	1	0.56	21%	0.54	21%
	2	-0.15	32%	-0.19	32%
	5	-2.51	79%	-2.43	84%
$x_1$	10%	0.86	0%	0.84	5%
	20%	0.64	0%	0.61	16%
	50%	0.1	47%	-0.82	58%
	100%	-0.60	63%	-2.97	74%

**Table 3.** Results of the proposed consistency test for the case of an artificial solid-liquid equilibria.  $\delta\bar{y}$  defined by (2), %NVP: Non validated points, in percentage respect to the total number of points in the data set.

Property affected	$\epsilon$	Systematic error		Random error	
		$\delta\bar{y}$	%NVP	$\delta\bar{y}$	%NVP
$T / \text{K}$	0.5	0.86	5%	1.20	0%
	1	0.51	32%	0.46	26%
	2	-0.16	58%	-0.01	58%
	5	-1.73	63%	-1.47	74%
$x_1$	10	1.00	0%	0.73	5%
	20	0.83	0%	0.38	21%
	50	0.34	26%	-1.17	47%
	100	-1.01	79%	-5.27	90%
Pure properties					
		$T_f / \text{K}$		$h_{\text{f}} / \text{Jmol}^{-1}$	
$\epsilon$	$\delta\bar{y}$	%NVP	$\epsilon$	$\delta\bar{y}$	%NVP
0.5	0.90	0%	100.0	1.12	0%
1.0	0.59	0%	500.0	0.83	0%
2.0	-0.03	58%	1000.0	0.51	11%
5.0	-1.86	1%	5000.0	-2.09	68%

**Table 4.** Results of the proposed consistency test for the case of an artificial liquid-liquid equilibria.  $\delta\bar{x}$  defined by (24),  $\delta\bar{y}$  defined by (2), %NVP: Non validated points, in percentage respect to the total number of points in the data set.

in percentage respect to the total number of points in the data set.									
Property affected	$\epsilon$	Systematic error				Random error			
		$\delta\bar{x}$	%NVP	$\delta\bar{y}$	%NV	$\delta\bar{x}$	%NVP	$\delta\bar{y}$	%NVP
$T/K$	0.5	0.012	0%	0.147	0%	0.011	0%	0.133	0%
	2.0	0.012	0%	0.146	0%	0.008	7%	0.116	7%
	5.0	0.011	0%	0.144	0%	0.004	17%	0.108	21%
	10.0	0.009	0%	0.137	14%	-0.02	32%	-0.004	29%
$x_1$	0.02	0.005	25%	0.089	0%	0.009	7%	0.85	0%
	0.05	0.001	38%	-0.63	100%	0.000	32%	-0.11	43%
	0.07	-0.005	57%	-1.35	100%	-0.002	43%	-0.81	57%
	0.10	-0.013	69%	-2.17	100%	-0.005	46%	-1.35	64%

**Table 5.** Results of the proposed consistency test for a set of VLE with a non-volatile compound. NVP: Non-validated points. v: System verified, nv: system non-verified.

ID	Ref	Compound 1	Compound 2	Type	$\delta\bar{y}$	%NVP
1	22	Ciclohexane	[hmim][BTf]	iso-353 K	0.1	30% v*
2	22	Ethanol	[emim][BTf]	iso-353 K	0.6	0% v
3	22	Methanol	[emim][BTf]	iso-353 K	1.2	8% v
4	43	Ethanol	[b3mpy][BF4]	iso-303 K	0.1	14% v
5	43	Ethanol	[b4mpy][BF4]	iso-303 K	0.1	5% v
6	43	Methanol	[b3mpy][BF4]	iso-303 K	0.1	5% v
7	43	Methanol	[b4mpy][BF4]	iso-303 K	0.1	4% v
8	28	Benzene	[emim][BTf]	iso-353 K	0.2	35% v*

9	28	Cyclohexane	[emim][BTf]	iso-353 K	-1.6	87% nv*
10	28	Hexane	[emim][BTf]	iso-353 K	-1.7	76% nv*
11	44	2-Propanol	[bmim][BTf]	iso-353 K	0.4	3% v
12	44	2-Propanol	[emim][BTf]	iso-353 K	0.3	12% v
13	44	Acetone	[bmim][BTf]	iso-353 K	0.7	13% v
14	44	Acetone	[emim][BTf]	iso-353 K	0.9	11% v
15	44	Acetone	[nmim][CH32PO4]	iso-353 K	-3.3	84% nv*
16	44	Water	[bmim][BTf]	iso-353 K	0.1	35% v
17	44	Water	[emim][BTf]	iso-353 K	0.1	32% v
18	44	Water	[nmim][CH32PO4]	iso-353 K	0.5	19% v
19	44	Ethanol	[nmim][CH32PO4]	iso-353 K	0.6	25% v
20	44	Methanol	[nmim][CH32PO4]	iso-353 K	0.3	41% v
21	44	Tetrahydrofuran	[nmim][CH32PO4]	iso-353 K	-0.7	58% nv
22	44	Tetrahydrofuran	[nmim][CH32PO4]	iso-353 K	-4.5	88% nv*
23	45	Nonane	[bmim][BTf]	iso-363 K	1.5	0% v
24	45	Octane	[bmim][BTf]	iso-363 K	1.9	0% v
25	46	Decane	[hmpyr][BTf]	iso-363 K	0.7	0% v
26	46	Hexane	[hmpyr][BTf]	iso-363 K	1.1	0% v
27	46	Hexane	[ompyr][BTf]	iso-363 K	1.4	0% v
28	46	Octane	[hmpyr][BTf]	iso-363 K	1.9	0% v
29	46	Octane	[ompyr][BTf]	iso-363 K	1.1	0% v
30	47	Methanol	[bmim][NTf2]	iso-298 K	0.2	40% v
31	47	Methanol	[bmim][NTf2]	iso-313 K	0.0	49% nv
32	47	Ethanol	[bmim][NTf2]	iso-298 K	-0.2	67% nv
33	47	Ethanol	[bmim][NTf2]	iso-303 K	-0.6	58% nv
34	47	Ethanol	[bmim][NTf2]	iso-308 K	-0.2	83% nv
35	47	Ethanol	[bmim][NTf2]	iso-313 K	-0.1	75% nv
36	47	1-Propanol	[bmim][NTf2]	iso-298 K	0.0	55% nv*
37	47	1-Propanol	[bmim][NTf2]	iso-308 K	0.0	73% nv
38	47	1-Propanol	[bmim][NTf2]	iso-313 K	0.0	64% nv
39	47	Benzene	[bmim][NTf2]	iso-298 K	-0.6	89% nv
40	47	Benzene	[bmim][NTf2]	iso-313 K	-0.8	89% nv
41	29	Methanol	[emim][DMP]	iso-100 kPa	1.1	0% v
42	29	Ethanol	[emim][DMP]	iso-100 kPa	1.1	0% v
43	48	Acetone	[emim][Triflate]	iso-100 kPa	0.0	49% nv
44	48	Methanol	[emim][Triflate]	iso-100 kPa	0.1	16% v
45	49	1-Propanol	[beim][Triflate]	iso-100 kPa	0.0	28% v
46	49	1-Propanol	[bmpr][Triflate]	iso-100 kPa	0.0	41% v
47	49	Water	[beim][Triflate]	iso-100 kPa	-0.1	67% nv
48	49	Water	[bmpr][Triflate]	iso-100 kPa	0.1	21% v
49	50	2-Propanol	[bmim][NTf2]	iso-101 kPa	-0.1	59% v
50	50	Isopropyl ethanoate	[bmim][NTf2]	iso-101 kPa	0.1	36% v
51	51	Acetone	[bmim][Br]	iso-101 kPa	-0.2	62% nv
52	51	Methylimidazolium	[hmim][Br]	iso-101 kPa	-0.2	67% nv
53	52	Water	[bmim][Cl]	iso-101 kPa	0.3	3% v
54	52	Ethanol	[bmim][Cl]	iso-101 kPa	0.2	25% v

\*More of the non-validated data are in a liquid-liquid region.

**Table 6.** Results of the proposed consistency test for a set SLE. NVP: Non-validated points. v: System verified, nv: system non-verified.

ID	Ref	Compound 1	Compound 2	$\delta T$	%NVP
1	55	1-Hexadecanol	Hexadecane	-2.0	85% nv
2	55	1-Tetradecanol	Heptane	0.2	33% v
3	55	1-Tetradecanol	Hexadecane	0.2	18% v
4	56	1,3-Xylene	1,3-Xylene	1.0	0% v
5	56	1,4-Dioxane	Indane	0.9	0% v
6	56	CCl4	2-Dodecanone	1.0	2% v
7	57	N-Methylacetamida	Naftalene	-3.5	100% nv
8	57	1,4-Xylene	Toluene	1.2	0% v
9	57	1-Propanol	1,4-Dioxane	0.9	0% v
10	57	2-Butanol	Cyclohexane	1.2	7% v
11	33	Naftalene	Eicosane	0.3	29% v
12	33	Naftalene	Hexatricontane	-1.9	53% nv
13	33	Naftalene	Pentacosane	0.4	22% v
14	58	Dimethylcarbonate	Difenilcarbonate	-1.1	90% nv
15	59	Decanoic acid	2,3-Dimethylbutanoic acid	-0.2	67% nv
16	59	Decanoic acid	3-Methylheptanoic acid	-0.3	63% nv
17	59	Nonanodioic acid	2,3-Dimethylbutanoic acid	-0.7	53% nv
18	59	Nonanodioic acid	3-Methylheptanoic acid	-0.7	69% nv
19	32	Ibuprofen	Menthol	0.4	18% v
20	32	Ibuprofen	Thymol	-0.9	78% nv
21	60	Acetic acid	Ethyl acetate	1.0	0% v
22	60	Acetic acid	Acetone	-0.9	88% nv
23	60	Acetic acid	Chloroform	0.7	7% v
24	60	Acetic acid	Chloroform	0.7	7% v
25	60	Acetic acid	Ciclopentan	0.3	47% v
26	60	Acetic acid	Ethanol	1.3	0% v
27	60	Acetic acid	Heptano	0.4	33% v
28	60	Acetic acid	Metanol	1.6	0% v
29	61	Adipic Acid	Benzoic Acid	0.5	33% v
30	62	Biphenyl	Henicosane	0.9	0% v



Table 7. Results of the proposed consistency test for a set of LLE, NVP, Non-validated points, v: System verified, nv: system non-verified, na: non-applicable.

ID	Ref	Compound 1	Compound 2	$\delta\gamma^E$	%NVP	$\delta\gamma^E$	%NVP
1	35	Methanol	Heptane	0.01	0%	0.1	0%, v
2	35	Methanol	Hexane	0.01	7%	0.1	0%, v
3	35	Methanol	Octane	0.01	0%	0.1	0%, v
4	39	[bm][CH3SO4]	Octane	0.01	0%	na	na v
5	39	[bm][CH3SO4]	Decane	0.01	0%	na	na v
6	39	[bmim][CH3SO4]	Heptane	0.01	4%	na	na v
7	39	[mmim][CH3SO4]	Decane	0.01	34%	na	na v
8	39	[mmim][CH3SO4]	Heptane	0.01	0%	na	na v
9	39	[mmim][CH3SO4]	Hexane	0.01	0%	na	na v
10	39	[mmim][CH3SO4]	Octane	0.01	0%	na	na v
11	63	[emim][NTf <sub>2</sub> ]	1-Butanol	0.01	13%	-0.1	38%, nv
12	63	[emim][NTf <sub>2</sub> ]	1-Propanol	0.01	13%	0.0	27%, nv
13	64	Ethanol	Hexadecane	0.00	58%	-1.2	100%, nv
14	64	Ethanol	Tetradecane	-0.03	74%	-1.0	46%, nv
15	64	Methanol	Decane	0.00	57%	-0.8	79%, nv
16	40	Dimethylcarbonate	Decane	-0.01	74%	-2.7	21%, nv
17	40	Dimethylcarbonate	Dodecane	-0.01	83%	-0.1	48%, nv
18	40	Dimethylcarbonate	Tetradecane	-0.01	63%	-1.8	79%, nv
19	65	Monoethyleneglycol	Benzene	-0.01	0%	0.1	0%, v
20	65	Monoethyleneglycol	Toluene	0.01	0%	0.1	100%, v
21	65	Triethyleneglycol	Benzene	0.01	0%	0.1	0%, v
22	65	Triethyleneglycol	Toluene	0.01	0%	0.1	13%, v
23	66	1-Butanol	[bmim][PF6]	0.01	100%	-0.7	100%, nv
24	66	1-Butanol	[hmim][PF6]	-0.19	89%	-0.4	83%, nv
25	66	1-Butanol	[hpmmim][PF6]	-0.03	84%	-0.8	100%, nv
26	66	1-Butanol	[omim][PF6]	-0.13	50%	-0.1	100%, nv
27	66	1-Butanol	[pmim][PF6]	-0.07	88%	-0.9	88%, nv
28	41	Diethylene Glycol Diethyl Ether	Water	-0.03	47%	-0.1	84%, nv
29	20	Pentanol	[bpy][BF4]	-0.01	60%	-0.2	35%, nv
30	20	Decanol	[bpy][BF4]	0.00	49%	0.1	43%, v

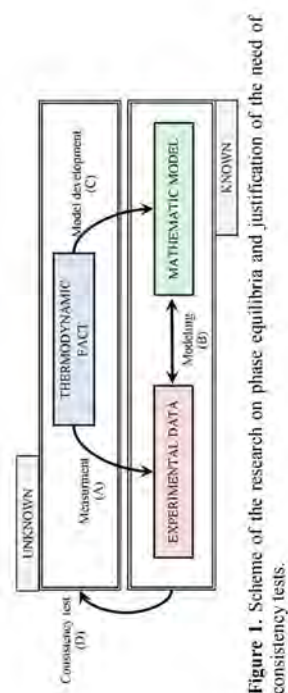


Figure 1. Scheme of the research on phase equilibria and justification of the need of consistency tests.

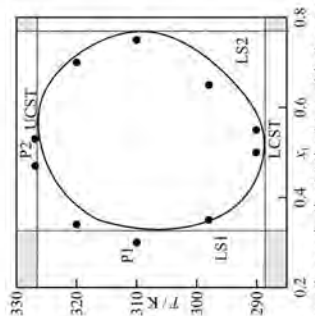
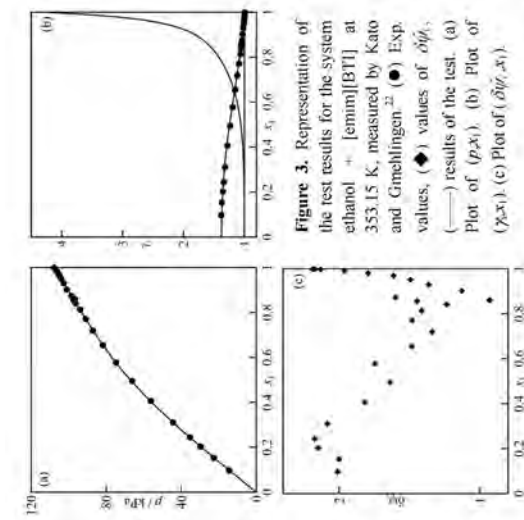
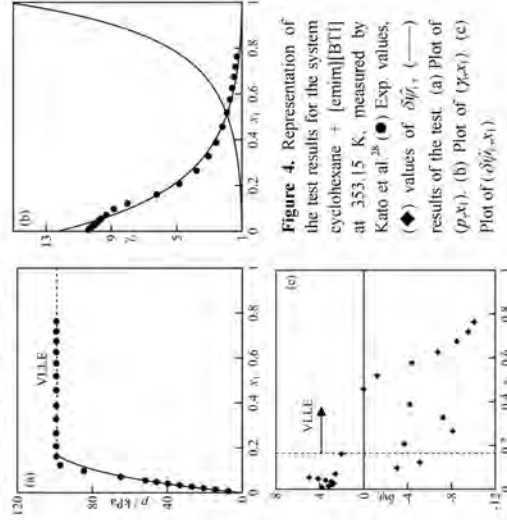


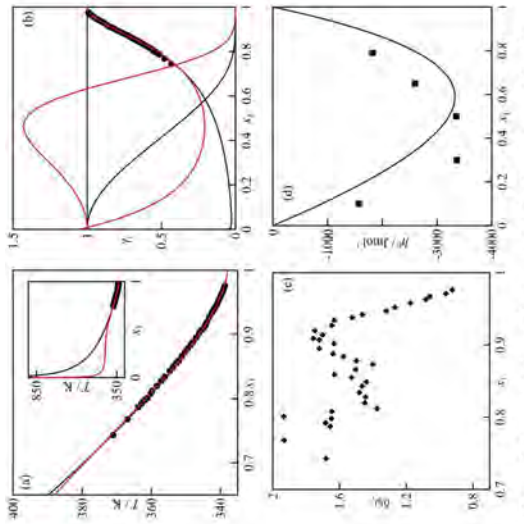
Figure 2. Representation of generic liquid-liquid equilibria, showing the limiting zone of the model.



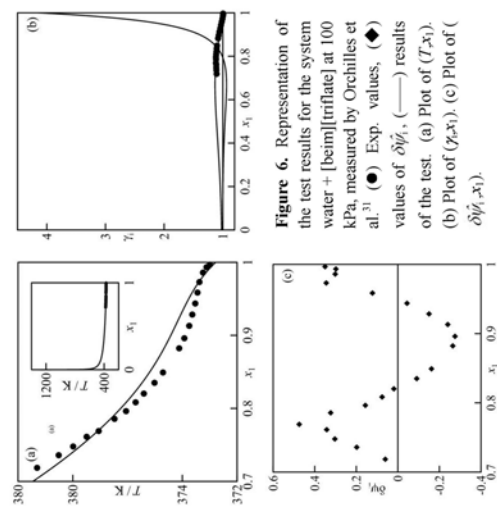
**Figure 3.** Representation of the test results for the system ethanol + [emim][BTf] at 353.15 K, measured by Kato and Gmehling<sup>22</sup> (●) Exp. values, (◆) values of  $\delta\psi$ , (—) results of the test. (a) Plot of  $(p, x_1)$ . (b) Plot of  $(\gamma, x_1)$ . (c) Plot of  $(\delta\psi, x_1)$ .



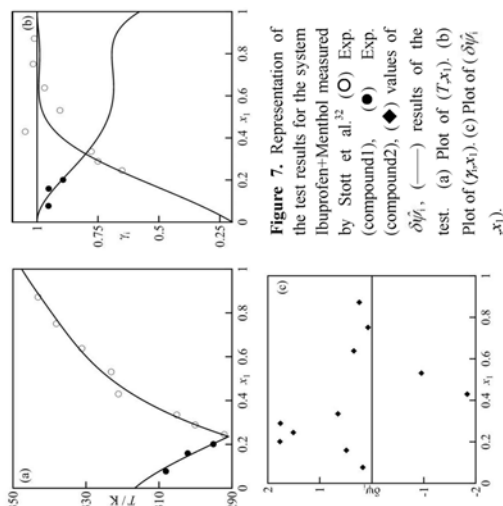
**Figure 4.** Representation of the test results for the system cyclohexane + [emim][BTf] at 353.15 K, measured by Kato et al.<sup>28</sup> (●) Exp. values, (◆) values of  $\delta\psi$ , (—) results of the test. (a) Plot of  $(p, x_1)$ . (b) Plot of  $(\gamma, x_1)$ . (c) Plot of  $(\delta\psi, x_1)$ .



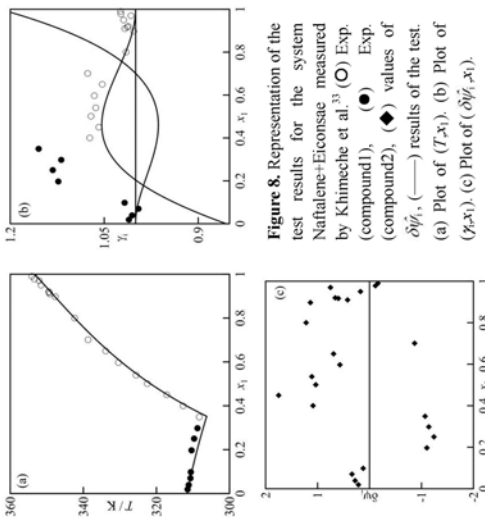
**Figure 5.** Representation of the test results for the system methanol + [emim][DMPi] at 101.32 kPa, measured by Cai et al.<sup>20</sup> (●) Exp. values, (◆) values of  $\delta\psi$ , (■) values of  $\delta\psi$  from the literature,<sup>30</sup> (—) results of the test with the model A. (a) Plot of  $(p, x_1)$ . (b) Plot of  $(\gamma, x_1)$ . (c) Plot of  $(\delta\psi, x_1)$ . (d) Plot of  $(\delta\psi, x_1)$ .



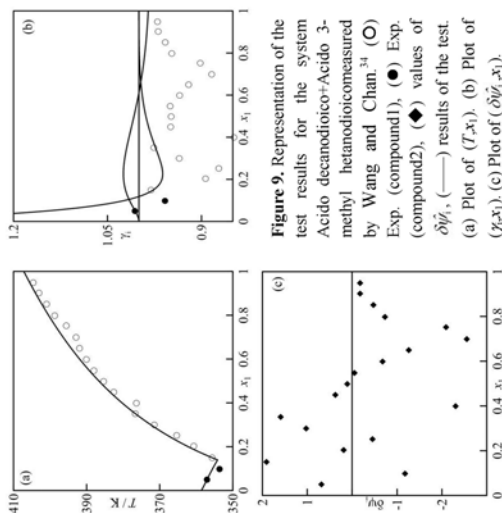
**Figure 6.** Representation of the test results for the system water + [bmim][triflate] at 100 kPa, measured by Orchilles et al.<sup>31</sup> (●) Exp. values, (◆) values of  $\delta\psi_i$ , (—) results of the test. (a) Plot of ( $T, x_1$ ). (b) Plot of ( $\gamma_i, x_1$ ). (c) Plot of ( $\delta\psi_i, x_1$ ).



**Figure 7.** Representation of the test results for the system Ibuprofen+Menthol measured by Stott et al.<sup>32</sup> (O) Exp. (compound1), (●) Exp. (compound2), (◆) values of  $\delta\psi_i$ , (—) results of the test. (a) Plot of ( $T, x_1$ ). (b) Plot of ( $\gamma_i, x_1$ ). (c) Plot of ( $\delta\psi_i, x_1$ ).

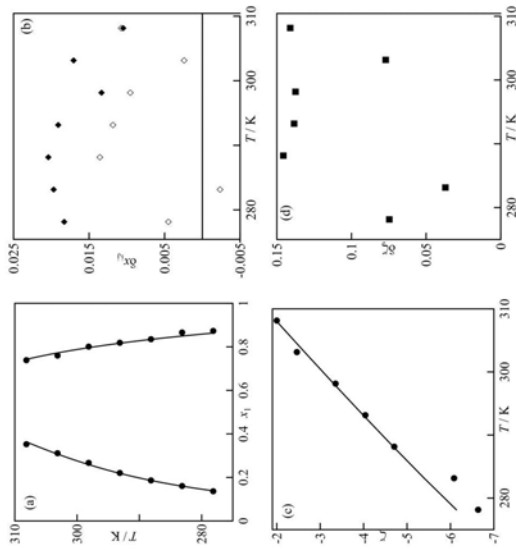


**Figure 8.** Representation of the test results for the system Nafalene+Eicosae measured by Khimeche et al.<sup>33</sup> (O) Exp. (compound1), (●) Exp. (compound2), (◆) values of  $\delta\psi_i$ , (—) results of the test. (a) Plot of ( $T, x_1$ ). (b) Plot of ( $\gamma_i, x_1$ ). (c) Plot of ( $\delta\psi_i, x_1$ ).

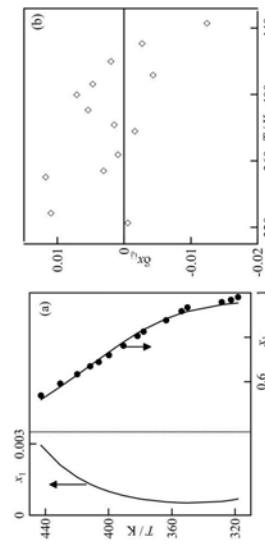


**Figure 9.** Representation of the test results for the system Acido decanodioico+Acido 3-methyl hetanodioico measured by Wang and Chan.<sup>34</sup> (O) Exp. (compound1), (●) Exp. (compound2), (◆) values of  $\delta\psi_i$ , (—) results of the test. (a) Plot of ( $T, x_1$ ). (b) Plot of ( $\gamma_i, x_1$ ). (c) Plot of ( $\delta\psi_i, x_1$ ).

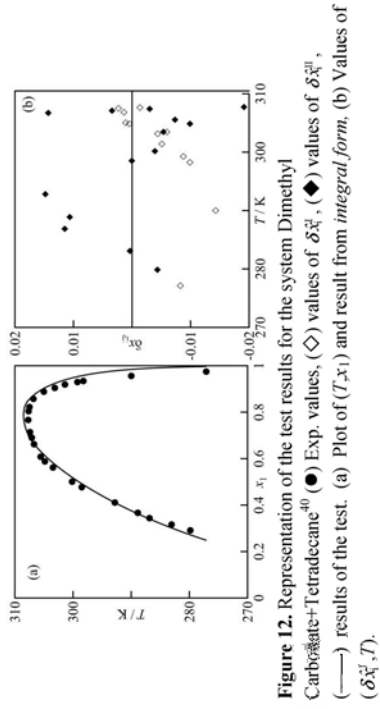




**Figure 10.** Representation of the test results for the system Methanol+Hexane<sup>35</sup> (●) Exp. values, (◆) values of  $\delta_{x_1}^H$ , (□) values of  $\delta_{x_1}^I$ , (—) results of the test. (a) Plot of  $(T, x_1)$  and result from *integral form*, (b) Values of  $(\delta_{x_1}^H, T)$ , (c) Plot of the differential test  $(T, x_1)$ , (d) Plot of  $(T, x_1)$ .



**Figure 11.** Representation of the test results for the system [mmim][CH3SO4]+Decane<sup>39</sup> (●) Exp. values, (◆) values of  $\delta_{x_1}^H$ , (—) results of the test. (a) Plot of  $(T, x_1)$  and result from *integral form*, (b) Values of  $(\delta_{x_1}^H, T)$ .



**Figure 12.** Representation of the test results for the system Dimethyl Carbofate+Tetradecane<sup>40</sup> (●) Exp. values, (◇) values of  $\delta_{x_1}^H$ , (◆) values of  $\delta_{x_1}^{II}$ , (—) results of the test. (a) Plot of  $(T, x_1)$  and result from *integral form*, (b) Values of  $(\delta_{x_1}^H, T)$ .

### S1. Additional thermodynamic equations.

*Activity coefficient of a Vapor-liquid equilibria.*

$$\gamma_i = \frac{y_i p \Phi_i}{x_i p_i^s} \quad (\text{S1.1})$$

$p$  = Pressure of the system;  $p_i^s$  vapor pressure of the compound  $i$  at the temperature of the system;  $x_i$  and  $y_i$  mole fraction of the compound  $i$  in the liquid or vapor phase, respectively;  $\Phi_i$  Non-ideal factor, defined as the product of the Poynting factor and the activity coefficient of the vapor phase.

*Activity coefficient of a Solid-liquid equilibria.*

$$\Phi_i = \frac{\Delta h_{\text{fus}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fus}}} \right) + \frac{\Delta C_{p,\text{fus}}}{R} \left( \frac{T_{\text{fus}}}{T} - \ln \frac{T_{\text{fus}}}{T} - 1 \right) + \sum \frac{\Delta h_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (\text{S2.2})$$

$T_{\text{fus}}$  and  $\Delta h_{\text{fus}}$  temperature and enthalpy of fusion of compound  $i$ ;  $\Delta C_{p,\text{fus}}$  change of the heat capacity between the liquid and the solid phase,  $T$  and  $\Delta h_i$  temperature and enthalpy of each solid-solid transition of the compound  $i$ .

### S2. Test del equilibrio sólido-liquido, con fase sólida ideal.

La suposición de que  $\forall x_i: \gamma_i^s = 1$  permite obtener un modelo simple para el equilibrio sólido-liquido, si bien esta hipótesis no representa la realidad física de la mayoría de los sistemas. Incluso cuando así sea, experimentalmente,  $w_i$ , es difícil de determinar con precisión y la mayor parte de los autores lo omiten o bien, lo miden de forma isocrática, es decir, sin conocerse la correspondiente composición del líquido en equilibrio. Debido a esto, desde el punto de vista de la consistencia termodinámica se debe suponer que  $z_i$  tiene un valor desconocido en el rango  $z_i = [0,1]$ .

La evaluación de Gibbs-Duhem se realiza asumiendo la expresión diferencial:

$$x_i d \ln \gamma_i^s = (x_i/z_i) dz_i + x_i d \ln \Phi_i^s - dx_i \quad (\text{S2.1})$$

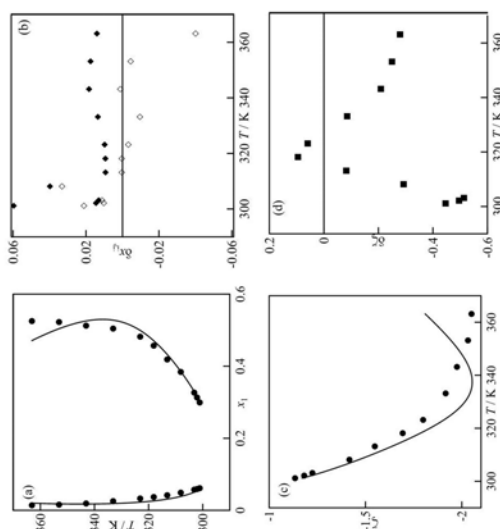
y substituyendo en (1):

$$\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i}{w_i} - \frac{x_m}{w_m} \right) dz_i = - \left( \frac{H^E}{RT^2} + \sum_{i=1}^n x_i \frac{d \ln \Phi_i^s}{dT} \right) dT + \frac{v^E}{RT} dp \quad (\text{S2.2})$$

La mayoría de los datos de SLE se determinan de forma isobárica, por lo que la ecuación (S2.2) se reduce finalmente a:

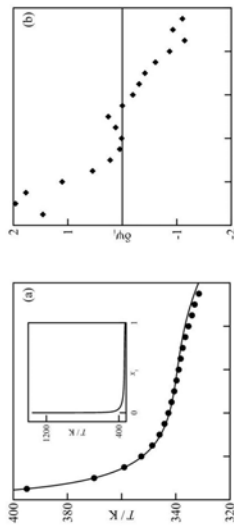
$$\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i}{w_i} - \frac{x_m}{w_m} \right) dz_i = - \left( \frac{H^E}{RT^2} + \sum_{i=1}^n x_i \frac{d \ln \Phi_i^s}{dT} \right) dT \quad (\text{S2.3})$$

Si se dispone de datos para las  $z_i$ , el test debe resolverse utilizando las dos formas del test de consistencia (integral y diferencial), lográndose parámetros de consistencia para todas las relaciones termodinámicas entre los datos. En el caso habitual (cuando  $z_i$  se desconoce) solo es aplicable la forma integral del test.

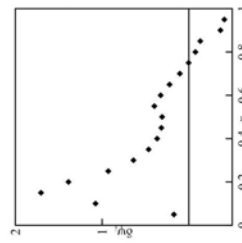


**Figure 13.** Representation of the test results for the system Diethylene Glycol Diethyl ether + Water.  $\diamond$  Exp. values,  $\blacklozenge$  values of  $\delta \gamma_i^s$ ,  $\blacklozenge$  values of  $\delta \gamma_i^s$ ,  $\square$  values of  $\delta \gamma_i^s$ , (—) results of the test. (a) Plot of  $(T, x_1)$  and result from *integral form*, (b) Values of  $(\delta \gamma_i^s, T)$ , (c) Plot of the differential test  $(T, z_i)$ , (d) Plot of  $(T, z_i)$ .

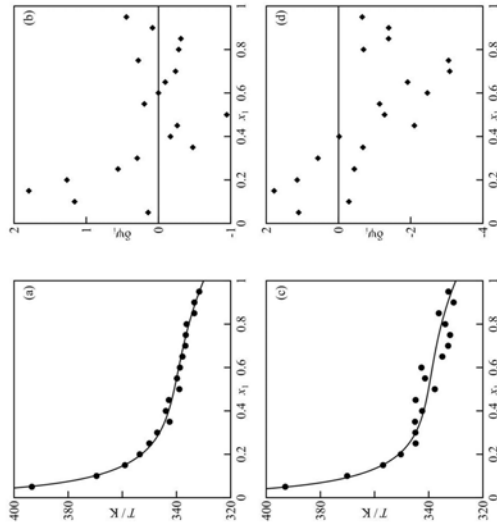
S2. Supplementary figures.



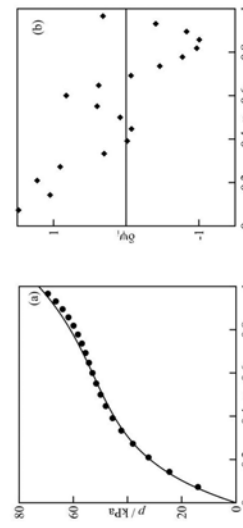
**Figure S1.** Representation of the test results for an artificial iso-p VLE systems with a non-volatile compound, including a systematic error in the pressure value,  $\varepsilon=5$ . (●) Synthetic values, (◆) values of  $\delta\hat{\psi}_i$ , (—) results of the test. (a) Plot of  $(T, x_1)$ . The inset picture represents the result of the test for all the composition range. (b) Plot of  $(\delta\hat{\psi}_i, x_1)$ .



**Figure S2.** Representation of the test results for an artificial iso-p VLE systems with a non-volatile compound, including a systematic error in the temperature value,  $\varepsilon=2$ . (◆) values of  $\delta\hat{\psi}_i$ .

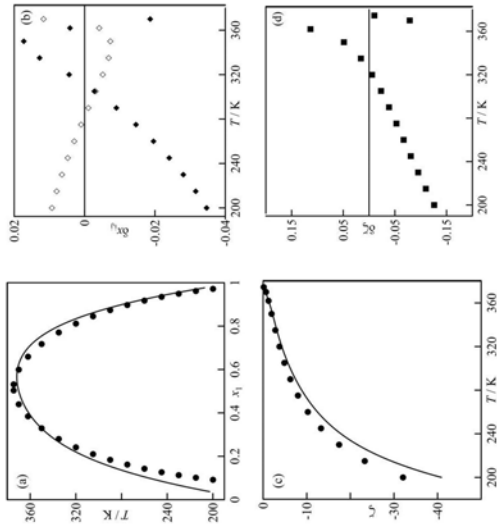


**Figure S3.** Representation of the test results for an artificial iso-p VLE systems with a non-volatile compound, including a random error in the temperature; (a)-(b)  $\varepsilon=2$  K; (c)-(d)  $\varepsilon=5$  K. (●) Synthetic values, (◆) values of  $\delta\hat{\psi}_i$ , (—) results of the test. (a)-(c) Plot of  $(T, x_1)$ . The inset picture represents the result of the test for all the composition range. (b)-(d) Plot of  $(\delta\hat{\psi}_i, x_1)$ .

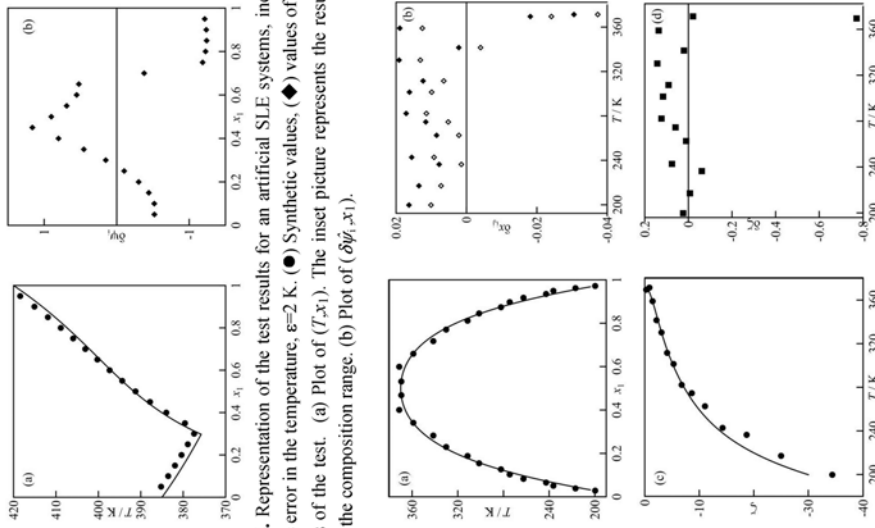


**Figure S4.** Representation of the test results for an artificial iso-T VLE systems with a non-volatile compound, including a systematic error in the composition,  $\varepsilon=50\%$ . (●) Synthetic values, (◆) values of  $\delta\hat{\psi}_i$ , (—) results of the test. (a) Plot of  $(T, x_1)$ . The inset picture represents the result of the test for all the composition range. (b) Plot of  $(\delta\hat{\psi}_i, x_1)$ .





**Figure S7.** Representation of the test results for an artificial LLE system, including a systematic error in composition  $\varepsilon=0.07$ . (●) Synthetic values, (◆) values of  $\delta\tilde{x}_i^\alpha$ , (◇) values of  $\delta\tilde{x}_i^\alpha$ , (□) values of  $\delta\tilde{x}_i^\alpha$ , (—) results of the test. (a) Plot of  $(T, x_1)$  and result from *integral form*, (b) Values of  $(\delta\tilde{x}_i^\alpha, T)$ , (c) Plot of the differential test  $(T, \zeta)$ , (d) Plot of  $(T, \zeta)$ .



**Figure S5.** Representation of the test results for an artificial SLE systems, including a systematic error in the temperature,  $\varepsilon=2$  K. (●) Synthetic values, (◆) values of  $\delta\tilde{y}_i$ , (—) results of the test. (a) Plot of  $(T, x_1)$ . The inset picture represents the result of the test for all the composition range. (b) Plot of  $(\delta\tilde{y}_i, x_1)$ .

**Figure S6.** Representation of the test results for an artificial LLE system, including a random error in the temperature  $\varepsilon=10$  K. (●) Synthetic values, (◆) values of  $\delta\tilde{x}_i^\alpha$ , (◇) values of  $\delta\tilde{x}_i^\alpha$ , (□) values of  $\delta\tilde{x}_i^\alpha$ , (—) results of the test. (a) Plot of  $(T, x_1)$  and result from *integral form*, (b) Values of  $(\delta\tilde{x}_i^\alpha, T)$ , (c) Plot of the differential test  $(T, \zeta)$ , (d) Plot of  $(T, \zeta)$ .

### 3.7.3. Conclusiones del artículo 8

La generalidad del test de consistencia propuesto, en el sentido que puede ser aplicado a cualquier tipo de equilibrio entre fases fue indicada en el *artículo 8*. En el último de los artículos, el cual no se ha enviado a ninguna revista científica para su difusión hasta el día de redacción del presente documento, se han mostrado ciertas aplicaciones del método para el análisis de tres tipos diferentes de equilibrio: equilibrio líquido-vapor con un compuesto no-volátil, equilibrio sólido-líquido y equilibrio líquido-líquido. Siguiendo el mismo esquema de desarrollo de otras aplicaciones, se logra definir un test de consistencia útil para cualquiera de los casos indicados antes, siempre y cuando la ecuación de Gibbs-Duhem sea aplicable. El método planteado también constituye una herramienta útil para valorar la coherencia termodinámica de estos tipos de equilibrios, para los cuales no existían métodos/test de consistencia. No obstante, debido a la complejidad de los sistemas en equilibrio considerados por último, es conveniente dar a conocer algunas importantes incidencias que cualquier investigador debiera considerar, que surgen como conclusiones de las aplicaciones realizadas.

Es preciso tener en cuenta la conveniencia y necesidad de adecuar el test para casos concretos. Por tanto, algunas recomendaciones del método se dan a continuación. Para los casos de equilibrio sólido-líquido que presentan formación de complejos (zonas peritéticas), se requiere un tratamiento diferenciado, que no se ha recogido en el *artículo 8*. Dichas regiones no se modelan habitualmente como los equilibrios SL más usuales, sino empleando una ecuación de equilibrio químico. El análisis exhaustivo de los ESL es complejo, ya que el status puede adoptar muchas situaciones que salen fuera de este documento siendo casi imposible encontrar información experimental de los diferentes casos que se presentan.

Otro suceso particular se refiere a los equilibrios LL de soluciones de  $n$ -componentes ( $n \geq 3$ ), que habitualmente se determinan en condiciones isobáricas e isotérmicas. El análisis de este tipo de equilibrios solo puede realizarse empleando la *forma-diferencial* del test. Además, existe una clasificación (conocida por los investigadores en este campo) sobre los ELL, según la región/es donde tiene lugar la inmiscibilidad. Así, para una solución ternaria se pueden catalogar en: equilibrio tipo I, en los que dos de los tres compuestos son inmiscibles entre ellos, que es el caso más sencillo. El equilibrio tipo II, donde dos de los tres compuestos son miscibles,

existiendo dos regiones de inmiscibilidad que pueden estar unidas o separadas (tipo IIa). El tipo III, es aquel en el que todos los compuestos son inmiscibles entre ellos, pudiendo producirse una única región de inmiscibilidad, dos regiones independientes (tipo IIIa), o tres zonas de inmiscibilidad independientes (tipo IIIb). Además, también pueden existir regiones de equilibrio trifásico (líquido-líquido-líquido) en cualquiera de esos tipos, e incluso en sistemas donde todos los compuestos sean solubles.

Los ejemplos mencionados, son solo una muestra reducida de los posibles equilibrios de fase que pueden presentarse. Por ello, aunque el método de valoración sea común, las particularidades de cada caso deben adecuarse al problema concreto en estudio. Los equilibrios de fases que se han utilizado en este trabajo de investigación son los más frecuentes y útiles desde la perspectiva de la ingeniería química, ya que como se ha comentado en la página anterior, pueden plantearse múltiples posibilidades de equilibrios de fases de diferente naturaleza que aumentan con el número de componentes.

### 3.8. Discusión y conclusiones del contenido del bloque III

Este bloque contiene la contribución fundamental de la investigación realizada y recogida en este documento de memoria de Tesis Doctoral. Acumula tres artículos, donde se elabora la propuesta inicial, el desarrollo y validación de un nuevo procedimiento para validar la consistencia termodinámica de datos de equilibrio de fases. El método descrito en los *artículos 6-8* demuestra una excelente capacidad, teniendo como principales ventajas, en comparación con otros disponibles, su mayor rigurosidad y la posibilidad de ser aplicado a cualquier tipo de equilibrio entre fases. En síntesis, las contribuciones más destacadas de este bloque son:

➤ *En el caso de los datos de ELV para sistemas binarios de compuestos volátiles, el método propuesto da unos índices de rechazo de datos superiores a los de otros test (Fredenslund, Van Ness, Wisniak) e inferior a otros más estrictos (Kojima). Es una herramienta elaborada con rigurosidad, que hace recomendable su empleo, ya que su formulación está basada en la verificación de todas las relaciones termodinámicas independientes mediante dos “formas” haciéndola condición suficiente de consistencia.*

➤ *El test propuesto puede ser aplicado a datos de equilibrio con fase líquida no-homogénea, proporcionando consistencia para este tipo de sistemas (VLLE, SLLE, etc).*



➤ *La extensión del método a sistemas multicomponentes es simple. Se demuestra que el test resulta de aplicación a este tipo de sistemas.*

➤ *El método se adapta adecuadamente cuando se emplea en otros tipos de equilibrio de fases, modificando las relaciones entre los coeficientes de actividad.*

————— □ □ □ —————

# **CAPÍTULO 4**

## **INFLUENCIA DEL TEST DESARROLLADO EN LA SIMULACIÓN DE EQUIPOS DE RECTIFICACIÓN**

*“The disaster was either by carelessness nor human failure. Unknown natural factors that we are still unable to explain today have made a mockery of all our efforts.”*

**Carl Bosch**





### **4.1. Presentación del capítulo**

En varias secciones de esta Memoria se ha destacado que la necesidad de recurrir a un test de consistencia termodinámica para analizar los datos de equilibrio entre fases, medidos en laboratorio, está impuesta por el sobredimensionamiento de la experimentación, ver Capítulo 1. En definitiva, se trata de un requerimiento teórico, que es consecuencia de la incertidumbre sobre la coherencia de las cantidades medidas, obligando a obtener más cantidades que variables independientes disponibles.

No obstante, muchos investigadores refutan la necesidad de utilizar un test de consistencia para valorar los datos experimentales. John M. Prausnitz afirmó: “*un gramo de buenos datos experimentales vale más que una tonelada de test de consistencia*”, pero la cuestión es ¿cómo valorar los buenos datos? Los diferentes (casi 500) casos reales, de diferentes tipos de equilibrio, que se han utilizado en este trabajo de investigación, incluyen toda clase de errores: algunos evidentes y otros solo revelados por el exhaustivo uso de las herramientas disponibles para valorar la consistencia termodinámica. Incluso, en el caso de los errores apreciables en la mera inspección de los datos, se plantea ¿cómo cuantificar el error cometido para valorar si los datos son o no aceptables?. Este es, sin lugar a dudas, el papel de los test de consistencia dentro del campo de la Ingeniería Química. El comentario del Dr. Prausnitz al enunciar la frase citada arriba, “contrapone” los test de consistencia a la experimentación; este “enfrentamiento”, incentivado en muchas ocasiones por los propios investigadores que trabajan sobre esta temática, es el que conduce la elección, elegir entre datos o test. Sin embargo, los test de consistencia deberían percibirse como una herramienta de trabajo para los investigadores, en lugar de un instrumento de censura.

Se tiene la percepción de que, si se utilizan datos inconsistentes para el diseño de equipos, procesos e instalaciones químicas, se comete un cierto error. No obstante, dado que en general, todos los cálculos en Ingeniería Química incluyen importantes incertidumbres, se tiende a justificar su empleo porque “*tener datos malos siempre será mejor que no tener datos*”. Al fin y al cabo, los errores de diseño pueden ser resueltos mediante experimentación en planta piloto.

La simulación de procesos en una herramienta que juega un papel importante en la optimización y en la reducción de costes durante el desarrollo de un nuevo proceso o

planta química. Es indispensable para el análisis de procesos, e incluso para la implementación de sistemas de control de “optimización en línea”. Sin embargo, los cálculos realizados por los simuladores están fuertemente condicionados por los modelos que tienen implementados y estos, a su vez, por la calidad de los datos experimentales que se emplean para definir sus parámetros. La utilización de datos inconsistentes con la realidad física de los equilibrios entre fase puede conducir, o no, a errores graves en la simulaciones (y como consecuencia en el diseño, control, análisis, etc) repercutiendo en importantes sobrecostos.

Entre los objetivos del trabajo, enmarcado en esta memoria de Tesis Doctoral, se persigue la implementación de los test de consistencia termodinámica como una herramienta práctica para la Ingeniería Química. Esto se pretende estableciendo una relación entre las funciones de consistencia establecidas por test propuesto y la incertidumbre introducida en ciertos parámetros característicos de las operaciones (consumo energético, coste de instalación, pureza de los efluentes, etc). No obstante, en la presente memoria no se recogen los progresos realizados en este sentido, por encontrarse en una etapa inicial de implementación. Basta con ilustrar, en este capítulo, que existe una relación no tautológica entre la calidad de los datos utilizados para simular determinada operación y las variables de diseño de los procesos. En particular, se utilizarán tres ejemplos de rectificación, por ser la operación de separación más característica en Ingeniería Química. Cada ejemplo incluye un análisis de la consistencia de dos series de datos: una validada por el método propuesto, y otra rechazada. Se presentan tres conjuntos de resultados: (a) el primero, para la simulación de una columna (bajo una condiciones impuestas para cada caso) utilizando el modelo obtenido de datos no consistentes; (b) en el segundo, se muestran los resultados de simular la columna del caso anterior, pero con el modelo producido por los datos consistentes. Este cálculo es una aproximación del resultado que se obtendría en la columna real, por lo que se utiliza para evaluar la gravedad del error cometido. Finalmente, (c) el tercer caso, muestra el diseño del equipo optimizado para un modelo coherente.

Se han elegido los siguientes sistemas binarios para ejecutar los ejemplos: la solución agua+metanol, que no presenta azeótropo y, salvo un cierto pliegue en la zona rica en agua, muestra un diagrama de equilibrio que favorece la separación. La segunda

binaria elegida es la solución hexano+1-hexeno, que presenta un comportamiento casi ideal, pero con una variación de composición muy reducida entre las fases, por lo que su separación resulta compleja; estas separaciones de alcano+alqueno están consideradas<sup>1</sup> como un caso relevante de purificación en Ingeniería Química. Para el tercer y último ejemplo se ha elegido la solución azeotrópica etanoato de etilo+etanol, la cual se lleva a cabo mediante una “*Pressure Swing Distillation*”. Con este proceso, algo más complejo que una rectificación simple, se pone de relieve el uso de datos consistentes en todas las etapas del proceso de simulación. Todas las simulaciones se realizan en el bloque *RadFrac* del software comercial Aspen Plus 8.8©.

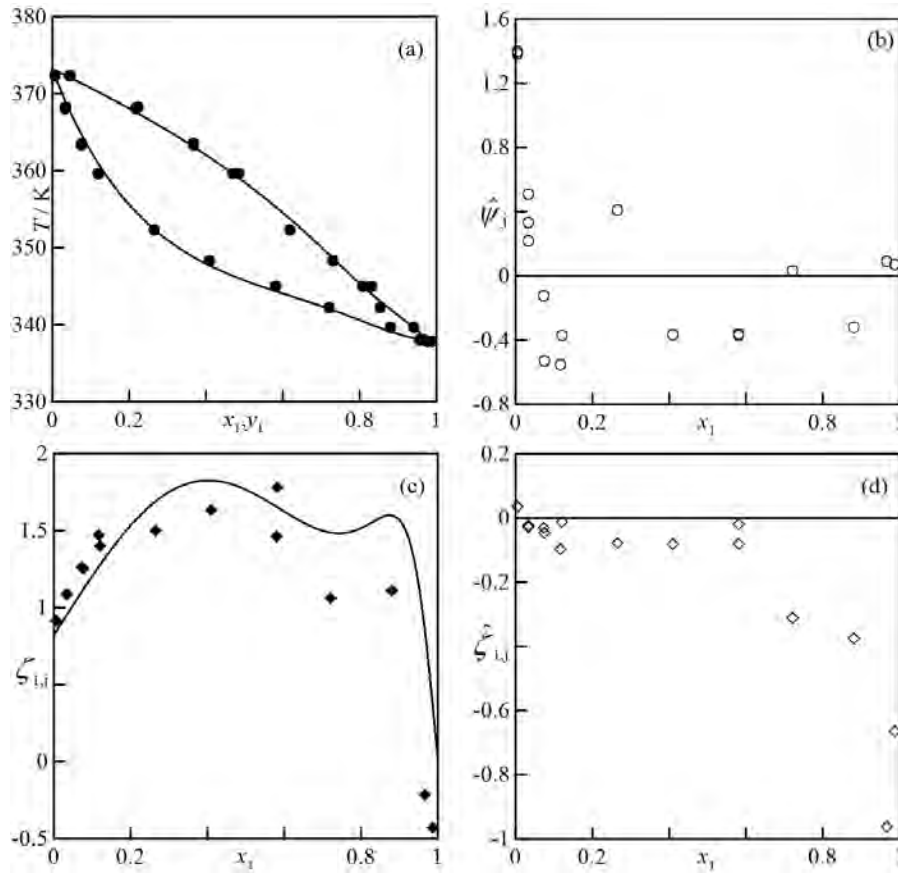
## 4.2. Caso 1: Separación de la solución metanol+agua

### 4.2.1. Análisis termodinámico de datos

La literatura contiene gran cantidad de datos experimentales de ELV para esta binaria, habiéndose elegido dos referencias: La primera (**Delager, 1969**), es una serie de datos cuya inconsistencia ya ha sido probada por otros métodos (ver **Kojima et al., 1990**). La segunda (**Dunlop, 1948**) contiene datos de calidad reconocida. Ambas series se evalúan utilizando el procedimiento propuesto antes de ser utilizadas en la simulación de un proceso. La **Figura 4.1** recoge los datos de **Delager (1969)** y los resultados del análisis de los mismos con el método de consistencia propuesto. La *forma-integral* del test rechaza casi todos los datos, **Figura 4.1b**, como consecuencia del comportamiento anómalo de la función  $T=T(x_1)$  para este sistema, **Figura 4.1a**. La consecuencia del comportamiento incoherente es la presencia de un punto de inflexión (una especie de “barriga”) en la función  $T=T(x_1)$  para valores de  $x_1 \approx 0,7$ . No obstante, la causa principal de la inconsistencia de este sistema se encuentra en la relación  $y_1=y_1(x_1)$ , como se observa en la *forma-diferencial* del test, **Figura 4.1c**. En esta representación se aprecia claramente que la serie de datos está dividida en varios fragmentos, los cuales presentan comportamientos incoherentes entre ellos. Además, el conjunto de datos para  $x_1 > 0,2$  no muestra un comportamiento regular sino que están afectados por un grave error aleatorio.

Dicha *forma* rechaza todo el conjunto de datos experimentales a excepción de un único dato, **Figura 4.1d**

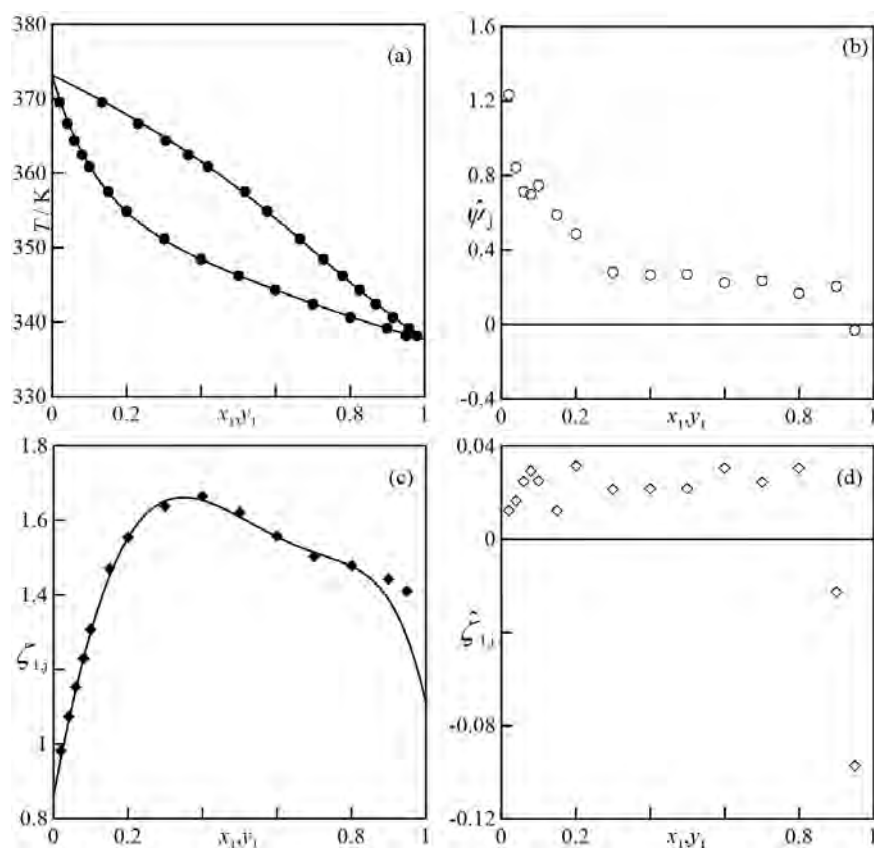
<sup>1</sup> David, S. S.; Ryan, P. L. 2016. Seven chemical separations to change the world. *Nature*, 532, 435-437.



**Figura 4.1.** Resultados del test de consistencia para metanol+agua medida a 101.32 kPa por **Delager (1969)**. (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$ . (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi \neq T$ ; (○) Residuo,  $\hat{\psi}_j$ ; (◆) Datos experimentales,  $\zeta_{1,j}$ , (◇) Residuo,  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test.

En resumen, este conjunto de datos inconsistentes proporciona una modelización del comportamiento  $T$ - $x_1$ - $y_1$  que, a priori, se considera inadecuada. Por otra parte, en la **Figura 4.2** se recogen los datos publicados por **Dunlop (1948)**, junto con los resultados generados por el test de consistencia propuesto. Al contrario que en el caso anterior, la *forma-integral* del test de consistencia acepta todos los valores a excepción de un único dato, **Figura 4.2b**. Este mismo valor es también rechazado por la *forma-diferencial*, denotando que se trata de una medida inconsistente, **Figura 4.2d**. No obstante, el resto de la serie experimental también es validada por esta “*forma*” del test con aceptable resultado. Por tanto, en esta serie de datos las dos funciones que se utilizan para valorar las relaciones  $T=T(x_1)$ , **Figura 4.2a**, y  $y_1=y_1(x_1)$ , **Figura 4.2c**, muestran un comportamiento natural. En conclusión, los datos se califican de consistentes.





**Figura 4.2.** Resultados del test de consistencia para metanol+agua a 101,32 kPa por **Dunlop (1948)**. (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$ . (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi=T$ ; (○) Residuo,  $\hat{\psi}_j$ ; (◆) Datos experimentales,  $\zeta_{1,j}$ , (◇) Residuo,  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test.

#### 4.2.2. Simulación de un proceso de separación. Condiciones iniciales

Se propone la separación de una solución equimolar de metanol y agua, que se alimenta con 1 kmol/hr y condiciones estándar ( $T=298.15$  K de temperatura y  $p=1$  bar) a una columna de rectificación. Dicha columna opera con una relación de reflujo de 2,5 y se establece una velocidad de producción de destilado de 0,5 kmol/hr. Se pretende conseguir dos corrientes con los productos purificados, con calidad  $>99\%$  v/v. Para ello, se modifican, como variables, el número de platos y la etapa de alimentación.

#### 4.2.3. Resultados de la simulación del proceso de separación

Utilizando los parámetros del modelo propuesto, obtenidos usando los datos de **Delager (1969)**, se simula la destilación prefijada anteriormente. El diseño más simple conseguido consiste en una columna de 13 etapas, con alimentación en la número 8. La

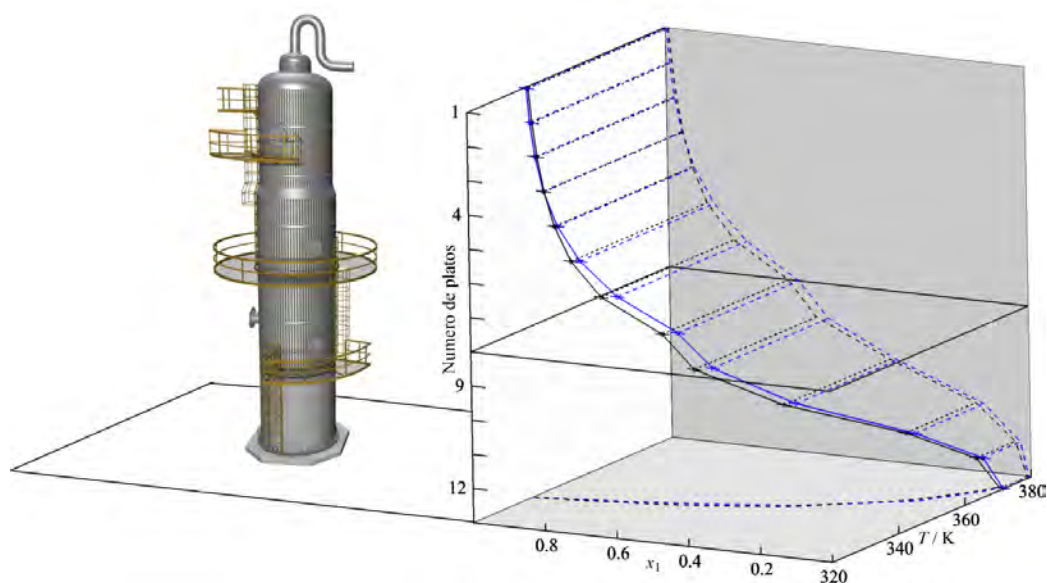
**Tabla 4.1** muestra los perfiles de composición y temperatura para este diseño, así como los consumos energéticos en el condensador y rehervidor. El perfil *número de etapas vs temperatura vs composición del líquido* se recoge en la **Figura 4.3**, observándose una meseta en el perfil después del plato de alimentación. Manteniendo el diseño descrito, se repite la simulación con el modelo conseguido con los datos de **Dunlop (1948)**, recogiendo también los resultados en la **Tabla 4.1**. Tanto la composición de cabeza como de cola superan significativamente la pureza requerida, lo que indica que el equipo está ligeramente sobredimensionado.

Como se aprecia en la **Figura 4.3**, la simulación realizada con este segundo modelo produce unos resultados similares a la anterior, aunque las composiciones en la zona alrededor del plato de alimentación difieren ligeramente respecto al modelo anterior.

**Tabla 4.1.** Diseño de un proceso de separación para la binaria metanol+agua modelizada con los datos de **Delager (1969)** y con los de **Dunlop (1948)**. : alimentación, **en rojo** composiciones de salida

	$T / K$	$x_1$	$y_1$		$T / K$	$x_1$	$y_1$
Etapa	Datos de <b>Delager, 1969.</b>				Datos de <b>Dunlop, 1948.</b>		
1	337,5	0,990	<b>0,995</b>		337,4	0,995	<b>0,998</b>
2	337,6	0,982	0,990		337,5	0,988	0,995
3	337,7	0,970	0,984		337,7	0,976	0,990
4	337,9	0,954	0,976		338,0	0,957	0,982
5	338,2	0,930	0,964		338,5	0,925	0,968
6	338,7	0,890	0,947		339,3	0,871	0,945
7	339,6	0,816	0,918		340,8	0,781	0,906
8	341,7	0,667	0,866		343,3	0,638	0,842
9	343,0	0,591	0,838		344,9	0,557	0,805
10	347,7	0,387	0,745		349,2	0,366	0,705
11	358,7	0,150	0,492		359,0	0,127	0,467
12	368,1	0,041	0,192		368,6	0,028	0,163
13	371,6	<b>0,010</b>	0,051		372,0	<b>0,005</b>	0,035
Consumos de energía, MJ/hr							
Condensador:-62 Rehervidor: 65					Condensador: -62 Rehervidor: 64		

Respecto a los consumos energéticos, el condensador estima el mismo gasto con ambos modelos, si bien en el rehervidor hay una diferencia de 1 MJ/hr, siendo mayor el caso con los datos de **Dunlop (1948)**. En otras palabras, la columna diseñada con los



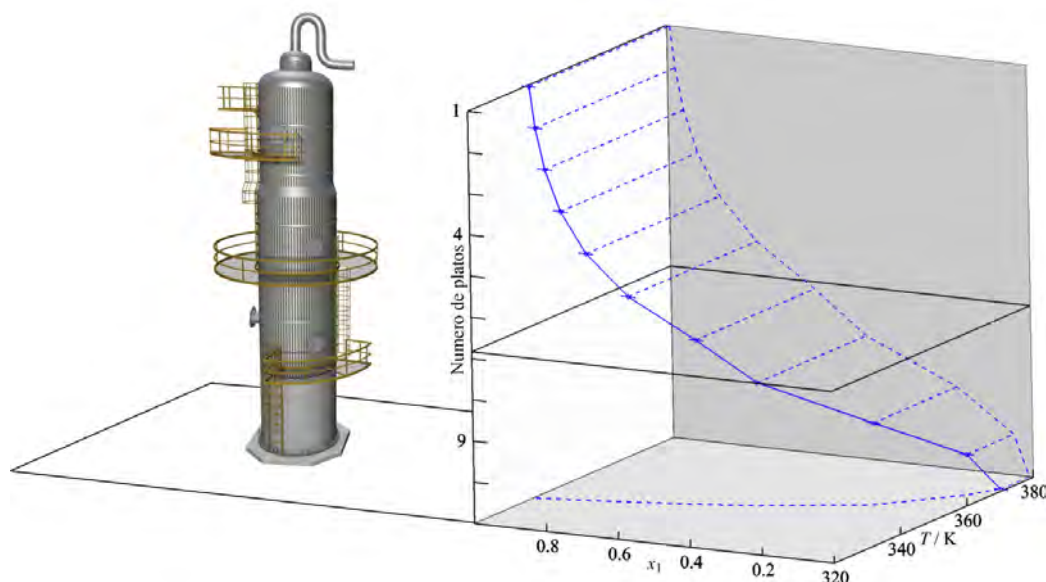
**Figura 4.3.** Representación del perfil de composiciones de líquido y temperaturas en las etapas de equilibrio para la columna diseñada con datos de **Delager (1969)**. (—) Simulación de la columna con el modelo obtenido utilizando los datos de dicho autor. (---) Simulación de la columna con el modelo obtenido utilizando los datos de **Dunlop (1948)**.

**Tabla 4.2.** Diseño de un proceso de separación de la binaria metanol+agua modelizada con datos de **Dunlop (1948)**.      alimentación, en rojo composiciones de salida

	$T / K$	$x_1$	$y_1$
Etapas	Datos de <b>Dunlop (1948)</b>		
1	337,5	0,990	<span style="color: red;">0,996</span>
2	337,7	0,977	0,990
3	338,0	0,955	0,981
4	338,6	0,919	0,965
5	339,5	0,858	0,939
6	341,2	0,758	0,896
7	344,0	0,599	0,825
8	347,0	0,458	0,756
9	354,6	0,207	0,580
10	365,7	0,051	0,265
11	371,2	<span style="color: red;">0,010</span>	0,064
Consumo de energía, MJ/h			
Condensador: -62    Rehervidor: 64			

datos inconsistentes está ligeramente sobredimensionada, dando lugar a un gasto innecesario para la instalación adicional, que resulta poco eficaz. Si se rehace el diseño del equipo usando el modelo obtenido con los datos de **Dunlop (1948)**, la columna será similar, pero con dos platos menos, como se observa en la **Tabla 4.2**.

En la **Figura 4.4** se aprecian los resultados obtenidos con este modelo, disminuyendo ahora el número de etapas, al no existir la meseta que se describió antes. En comparación con el diseño anterior, existe un plato menos antes y después de la alimentación.



**Figura 4.4.** Representación del perfil de composiciones de líquido y temperaturas en las etapas de equilibrio para la columna diseñada con los datos de **Dunlop (1948)**. (—) Simulación de la columna con el modelo obtenido utilizando dichos datos.

### 4.3. Caso 2: Separación de la solución hexano+1-hexeno

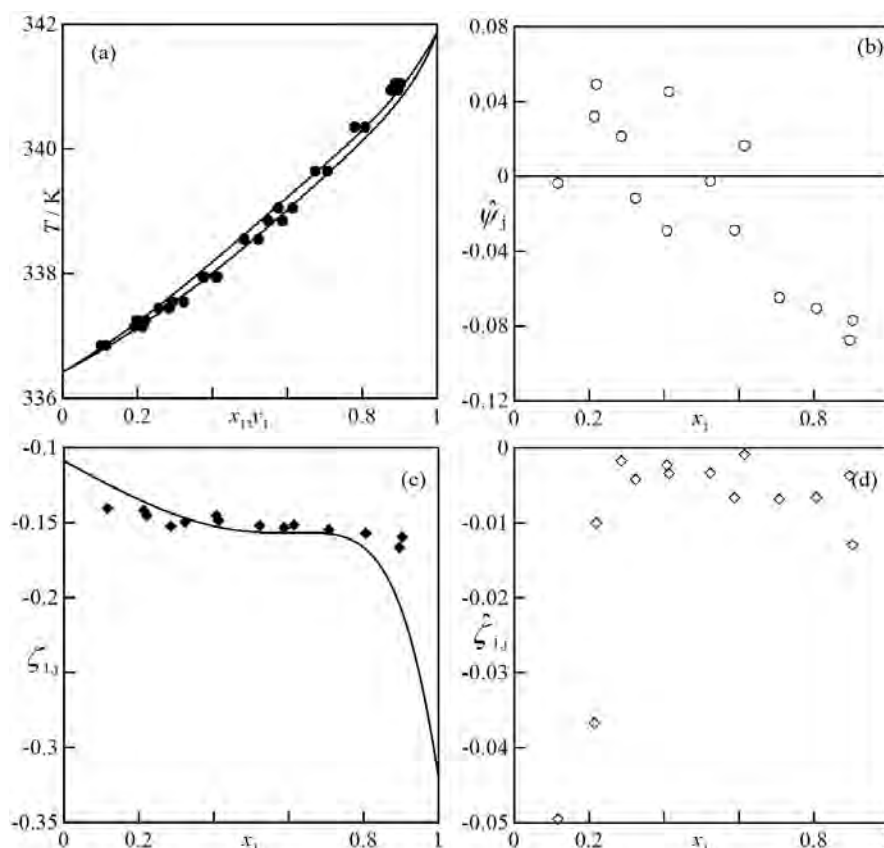
#### 4.3.1. Análisis termodinámico de datos

Contrariamente al caso anterior, para esta solución binaria solo se han encontrado dos series de datos de ELV a 101,32 kPa, los cuales son utilizados para llevar a cabo las simulaciones. La más antigua se publicó por **Suryanarayana y Van Winkle (1966)**, cuyos datos experimentales se muestran en la **Figura 4.5**, junto a los resultados del test de consistencia propuesto. La *forma-integral* del test de consistencia acepta algunos de los datos. Por el contrario, la *forma-diferencial* del test los rechaza todos, encontrando una incoherencia sistemática en la relación  $y_1=y_1(x_1)$ , que no debe ignorarse.

La otra serie de datos disponible, fue publicada en **Marrufo y col. (2009)**, junto con datos de ELV para el mismo sistema a otras presiones. Los datos de iso-101,32 kPa se recogen en la **Figura 4.6**, donde también se muestran los resultados de la aplicación del test de consistencia. La *forma-integral* del test valida la mayor parte de los datos experimentales, atribuyéndose el error de los datos rechazados a perturbaciones de tipo

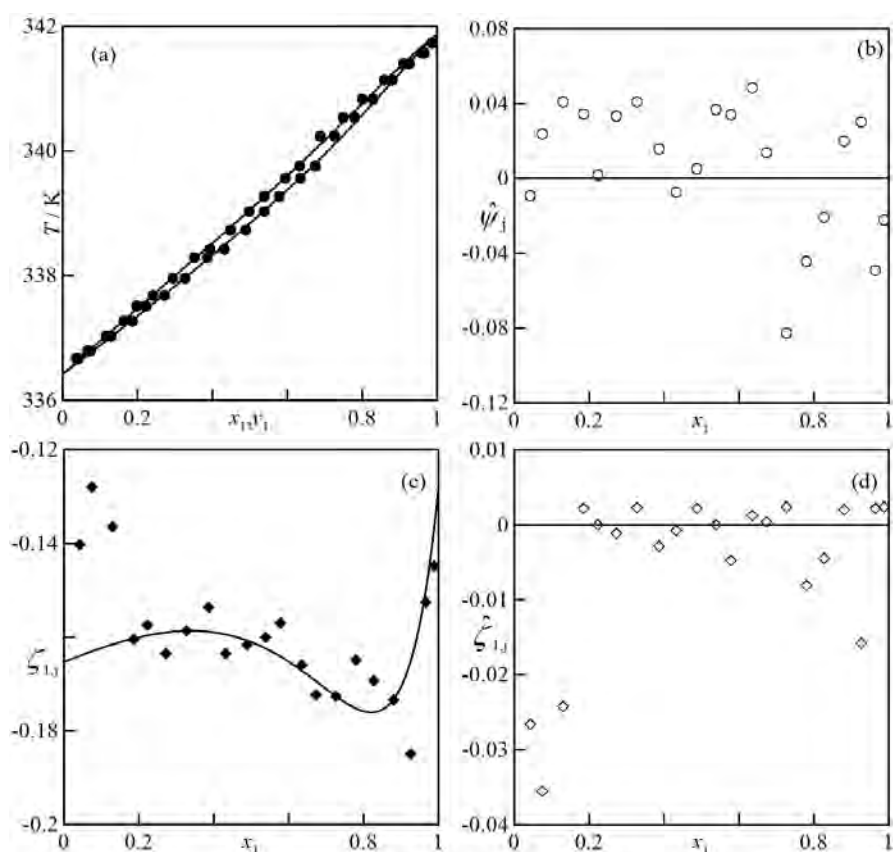


aleatorio, probablemente en la medida de la composición. La *forma-diferencial* si rechaza bastantes de los puntos a consecuencia de un significativo error aleatorio en la medición de las composiciones.



**Figura 4.5.** Resultados del test de consistencia para hexano+1-hexeno a 101.32 kPa por **Suryanarayana y Van Winkle, 1966**. (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma - integral* (c) Representación de  $x_1, z_1$  (d) Residuo de *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi=T$ , (○) Residuo  $\hat{\psi}_j$  (◆) Datos experimentales,  $\zeta_{1,j}$  (◇) Residuo,  $\hat{\zeta}_{1,j}$  (—) Resultados del test.

Según lo descrito arriba, las dos series de datos de estos autores son inconsistentes, por lo que ninguna de las dos debe utilizarse para la simulación de procesos o para cualquier otra aplicación práctica. Al menos, es conveniente conocer que existe un importante riesgo en cuanto a los cálculos que pueden realizarse. Si fuera imperativo utilizar una de estas dos series de datos, la de **Marrufo y col. (2009)** es la que tiene mayor probabilidad de ser cercana a la realidad. En ella no se observa ningún error de naturaleza sistemática, sino solamente de tipo aleatorio, y porque los parámetros del test muestran un resultado mejor para este sistema.



**Figura 4.6.** Resultados del test de consistencia para hexano+1-hexeno a 101,32 kPa por Marrufo y col. (2009). (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$ . (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi=T$ ; (○) Residuo,  $\hat{\psi}_j$ ; (◆) Datos experimentales,  $\zeta_{1,j}$ , (◇) Residuo,  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test.

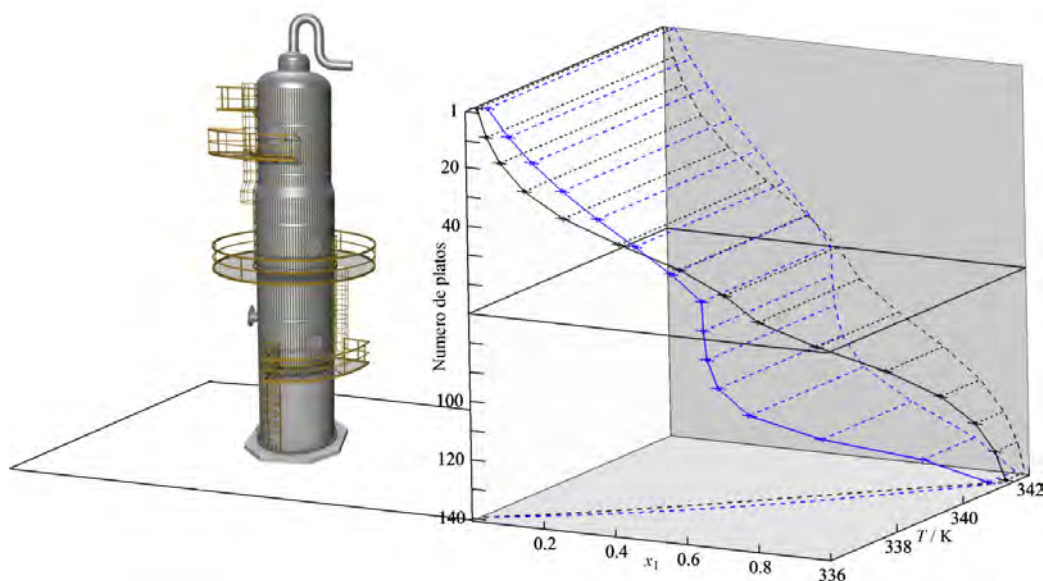
#### 4.3.2. Simulación de un proceso de separación. Condiciones iniciales

Las condiciones de alimentación para este caso se consideran iguales a las del caso anterior, es decir: se comienza con una disolución equimolar de hexano con 1-hexeno que se introduce en unas condiciones estándar (298,15 K; 1 bar) en una columna de rectificación. La relación de reflujo para la que se obtuvo mejores resultados es considerablemente alta: 11. La velocidad de producción de destilado se mantiene también igual al caso anterior: 0,5 kmol/hr. El objetivo es lograr la separación completa de los dos productos, con purezas >99% v/v, modificando el número de platos y la posición de la etapa de alimentación.

#### 4.3.3. Resultados de la simulación del proceso de separación

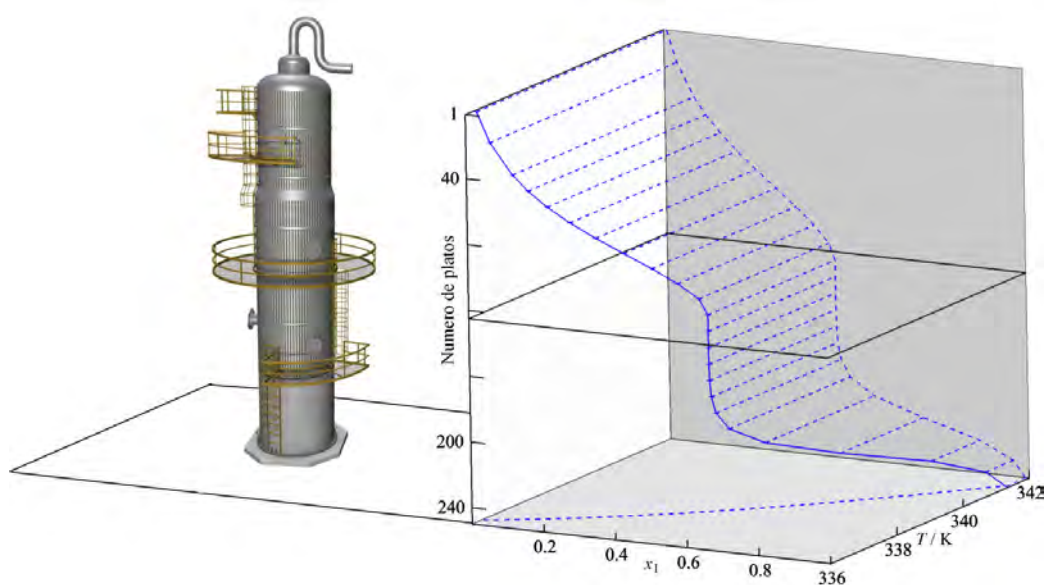
Se utilizan los parámetros obtenidos con los datos de Suryanarayana y Van

**Winkle (1966)** para simular la operación necesaria para separar la mezcla descrita arriba. El resultado de dicha simulación genera 141 etapas/platos con alimentación en el plato número 70. Los perfiles de composición y temperatura no se describen en una tabla (por ser elevado el número de platos) pero si se pueden observar en la **Figura 4.7**. El perfil trazado en negro en dicha figura, indica un funcionamiento adecuado de la columna, sin ubicar puntos de pliegue significativos, y logrando el objetivo requerido en cuanto a composiciones. Si se simula la separación empleando este diseño y los parámetros del modelo con los datos de **Marrufo y col. (2009)**, se observa un resultado muy diferente en los perfiles, representado con el trazo azul sobre la misma **Figura 4.7**. Aquí sí que aparece un punto de pliegue importante, que ocupa algunas decenas de platos, y que dificultará claramente la separación. Además, la composición, tanto en cabeza como en cola, no cumple los requisitos que se habían establecido en las condiciones iniciales de operación, siendo del 96% y 95% respectivamente.



**Figura 4.7.** Representación del perfil de composición de líquido y temperatura en las etapas de equilibrio para la columna diseñada con los datos de **Suryanarayana y Van Winkle (1966)**. (—) Simulación de la columna con el modelo obtenido con dichos datos. (—) Simulación de la columna con el modelo obtenido con los datos de **Marrufo y col. (2009)**.

En este caso, el diseño producido por el modelo obtenido con un set de datos difiere tanto del otro que da lugar a una simulación con importantes discrepancias. Esto se manifiesta incluso en los consumos energéticos, siendo de 2 MJ/hr mayor (en valor absoluto) con el primer modelo respecto al segundo.



**Figura 4.8.** Representación del perfil de composición de líquido y temperatura en las etapas de equilibrio para la columna diseñada con los datos de **Marrufo y col. (2009)**. (—) Simulación de la columna con el modelo obtenido con dichos datos.

El diseño óptimo de esta separación, empleando los datos de **Marrufo y col. (2009)** requiere una columna de dimensiones muy superiores: un total de 250 etapas y alimentación en la etapa 125, **Figura 4.8**. Esto es así, debido a la pequeña diferencia de composición entre ambas fases.

#### 4.4. Caso 3: Separación de la solución etanoato de etilo+etanol

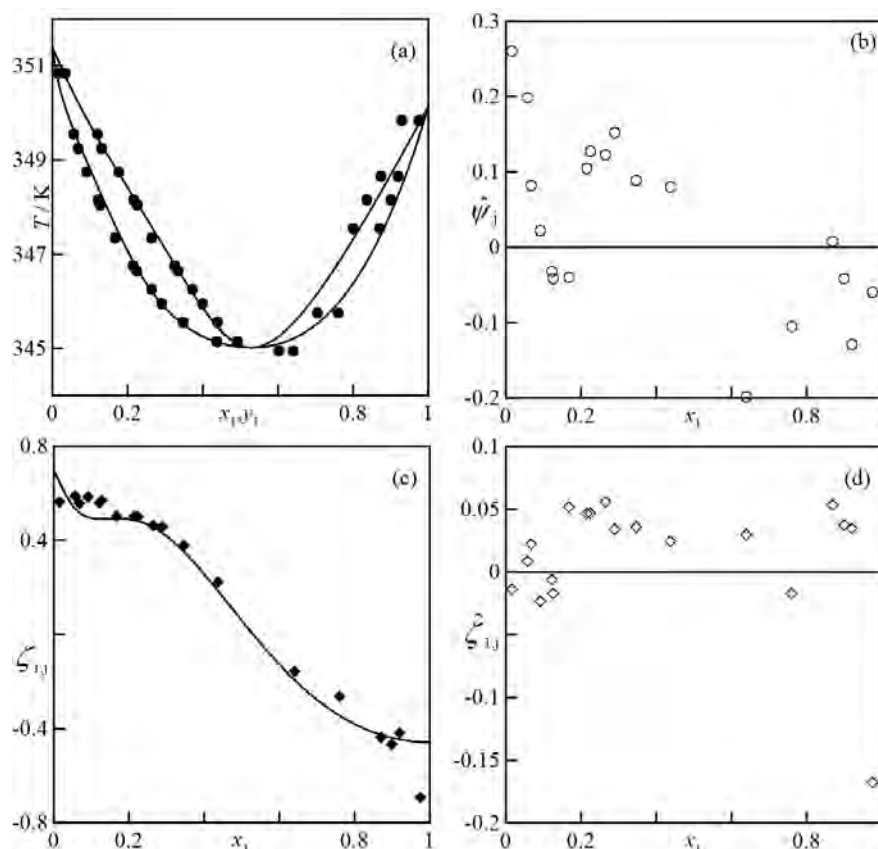
##### 4.4.1. Análisis termodinámico de datos

Aunque la literatura contiene varias series de datos de ELV a iso-101,32 kPa para esta binaria, aquí solo se han utilizado dos de ellas por considerarse adecuadas para el objetivo de esta sección. Antes de empezar el análisis de estas series, indicar que las separaciones que se van a utilizar ahora se realizan a 101,32 kPa sino entre 150 kPa y 30 kPa. La literatura contiene datos a presiones más cercanas, pero no en cantidad suficiente como para realizar el análisis que se pretende. Por tanto, en esta sección se considera un factor adicional, que no hace sino aumentar la incertidumbre producida por las inconsistencias aunque esto sea una práctica habitual: es decir, la extrapolación de datos fuera de las condiciones a las que fueron medidas.

La primera de las series de datos que se va a analizar fue publicada en **Furnas y Leighton (1937)**, cuyos datos se recogen en la **Figura 4.9**. Sobre estos datos se trazan



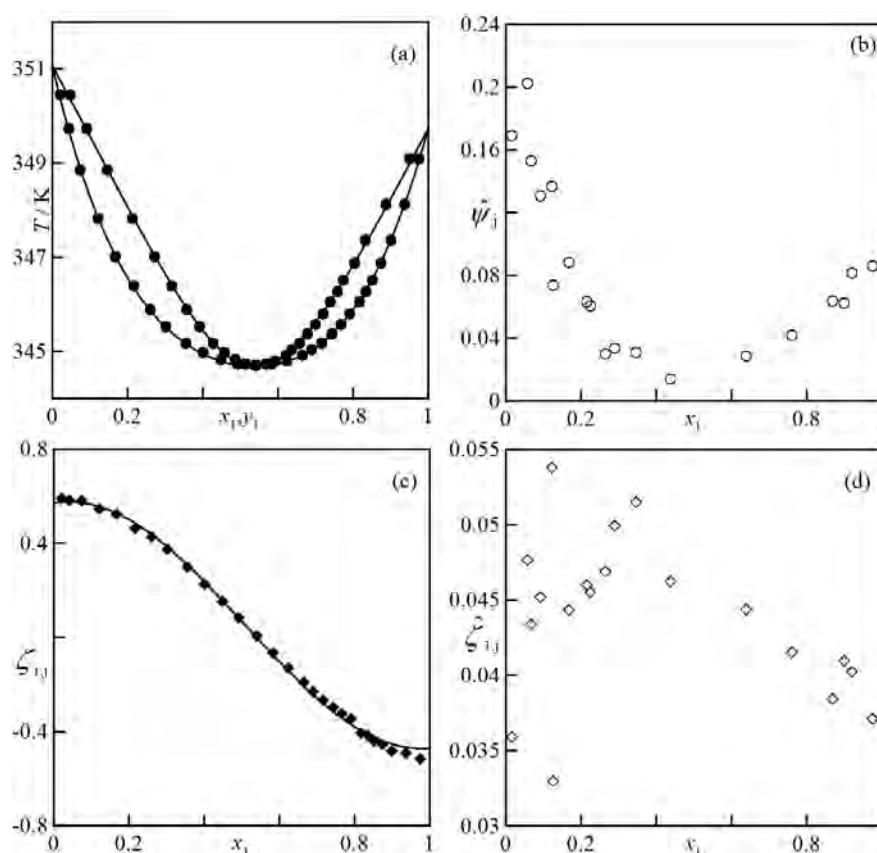
también las curvas producidas por el test de consistencia propuesto en este trabajo. Los datos situados a composiciones inferiores a la azeotrópica,  $x_1 < 0,5$ , presentan un comportamiento coherente, según las dos *formas* del test de consistencia (**Figura 4.9a y c**), aunque ambas rechazan a un pequeño conjunto de datos, **Figuras 4.9b y d**. Por el contrario, en la región donde  $x_1 > 0.5$  se observa un importante error en la relación  $T=T(x_1)$ , según indica el análisis realizado por la *forma-integral* del test.



**Figura 4.9.** Resultados del test de consistencia para etanoato de etilo+etanol a 101,32 kPa por **Furnas y Leighton (1937)**. (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$ . (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi=T$ ; (○) Residuo,  $\hat{\psi}_j$ ; (◆) Datos experimentales,  $\zeta_{1,j}$ , (◇) Residuo,  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test.

Dicha incoherencia no se observa en la *forma-diferencial*, por lo que el error observado se asocia con el valor de temperatura dado por los autores, el cual presenta cierta incoherencia. Incluso, la temperatura del compuesto puro no coincide con la que se deduce de los datos de ELV publicados por **Furnas y Leighton (1937)**. Debido a la baja calidad de la región por encima del azeótropo, no se puede considerar que esta serie de datos sea consistente.

La segunda serie de datos analizada para esta solución se ha tomado de **Orchilles y col. (2007)**, presentándose los valores publicados en la **Figura 4.10**. Los resultados del test de consistencia, representados en esta misma figura, indican que la calidad de los datos publicados por **Orchilles y col. (2007)** es elevada, siendo muy recomendable la utilización de estos para la simulación de procesos. Ambas *formas* del test de consistencia validan positivamente todos los datos. Incluso, las coordenadas azeotrópicas son bien reproducidas por el modelo utilizado, ver **Figura 4.10**. Esta localización es especialmente sensible en el diseño de columnas de destilación, ya que impone un límite a la separación que varía significativamente con el modelo que se utilice.

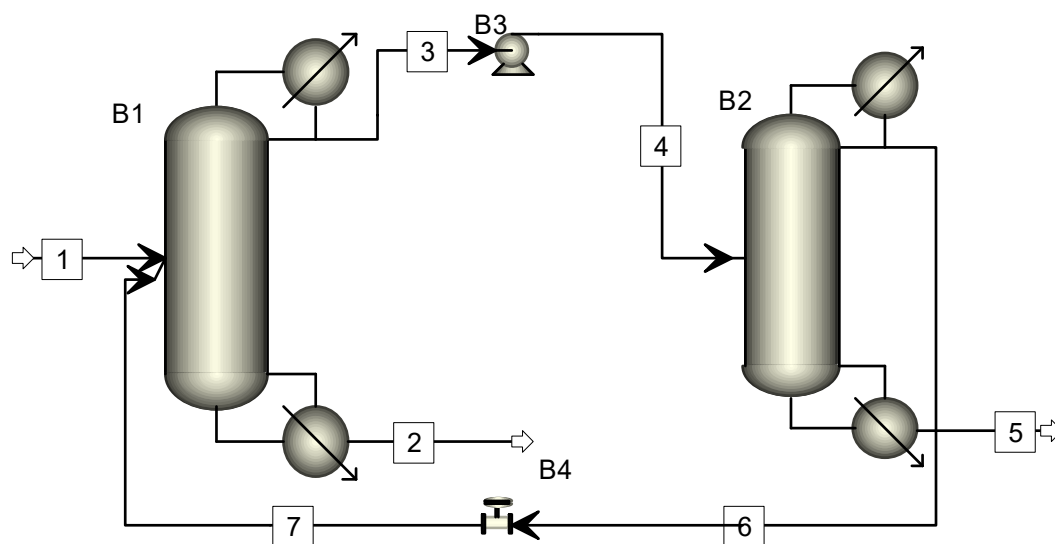


**Figura 4.10.** Resultados del test de consistencia para etanoato de etilo+etanol a 101.32 kPa por **Orchilles y col. (2007)**. (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$ . (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi=T$ ; (○) Residuo,  $\hat{\psi}_j$ ; (◆) Datos experimentales,  $\zeta_{1,j}$ ; (◇) Residuo,  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test.

#### 4.4.2. Simulación de un proceso de separación. Condiciones iniciales

Para resolver la separación de esta solución azeotrópica se propone emplear un proceso “*pressure-swing*”, operando entre las presiones de 30 kPa (columna 1) y 150

kPa (columna 2), como se ilustra en el esquema de la **Figura 4.11**. La diferencia de presiones entre la línea de alta y baja es reducida, por lo que la purificación que puede alcanzarse en el proceso es limitada; se impone un límite de pureza  $>84\%$  en cada corriente. Utilizar una mayor diferencia de presiones es inadecuado, ya que los datos fueron medidos a 101,32 kPa y la extrapolación no debería exceder los valores fijados.



**Figura 4.11.** Diagrama del proceso *Pressure-Swing* empleado para separar la solución de etanoato de etilo+etanol. Línea de baja presión (30 kPa): [1] Alimentación al proceso, [2] salida del etanol purificado, [3] corriente azeotrópica a la presión de baja, [7] recirculación a baja presión. Línea de alta presión (150 kPa): [4] Alimentación a la Columna 2, [5] salida del etanoato de etilo purificado, [6] recirculación de baja. Equipos: [B1]: Columna 1 (columna de baja presión), [B2] columna 2 (columna de alta presión), [B3] bomba, [B4] válvula de expansión.

Para la alimentación al proceso se establece una corriente con un 30% molar en etanoato de etilo, a condiciones estándar (298 K y 101,32 kPa), que se introduce en la corriente [1] de la **Figura 4.11**, obteniendo los productos en las corrientes [2] y [5]. Las relaciones de reflujo se establecen en 10 y 5 para las columnas 1 y 2, respectivamente. Para simplificar el cálculo se decide fijar el valor del flujo de salida del rehervidor. No obstante, a consecuencia de las importantes diferencias en los diseños, que se comenta a continuación, estos flujos tuvieron que modificarse entre las diferentes simulaciones por problemas de convergencia. Por tanto, al contrario que en los casos anteriores, este flujo es una variable adicional que diferencia el diseño de los dos equipos. Además, debe considerarse que la columna 1 tiene dos corrientes de alimentación: una para la corriente de alimentación al proceso [1] y otra para la recirculación de baja presión [7].

#### 4.4.3. Resultados de la simulación del proceso de separación

En la **Tabla 4.3** y **4.4** se muestran los perfiles de composición y temperatura de las columnas 1 y 2, respectivamente, según el diseño obtenido, con el modelo para los datos de **Furnas y Leighton (1937)**. Se requieren dos columnas de 20 platos cada una. La corriente [1] alimenta a la columna 1 bajo la etapa 8 y la corriente [7] bajo la etapa 5. Las **Figuras 4.12** y **4.13** muestran los perfiles para ambas columnas.

**Tabla 4.3.** Resultados del diseño de la columna 1 ( $p=30$  kPa) de la binaria etanoato de etilo+ etanol con el modelo obtenido para datos de **Furnas y Leighton (1937)** y el que se obtendría al utilizar los de **Orchilles y col. (2009)**.   alimentación, en rojo composiciones de salida

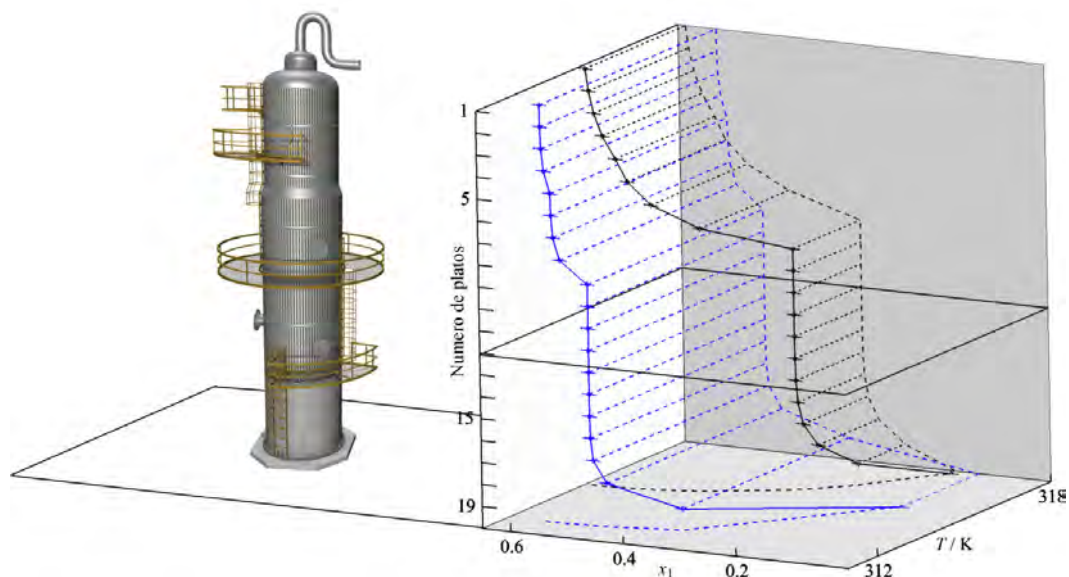
Datos de <b>Furnas y Leighton, 1937.</b>				Datos de <b>Orchilles y col. 2009.</b>			
Etapas	$T / K$	$x_1$	$y_1$		$T / K$	$x_1$	$y_1$
1	314,51	0,636	0,639		311,86	0,581	0,581
2	314,52	0,631	0,636		311,86	0,581	0,581
3	314,52	0,622	0,632		311,86	0,580	0,581
4	314,53	0,608	0,625		311,86	0,576	0,580
5	314,55	0,587	0,614		311,86	0,565	0,577
6	314,58	0,568	0,605		311,86	0,564	0,577
7	314,66	0,530	0,587		311,86	0,561	0,576
8	314,90	0,457	0,552		311,87	0,550	0,574
9	315,66	0,331	0,485		311,91	0,504	0,563
10	315,66	0,331	0,485		311,91	0,503	0,563
11	315,66	0,331	0,485		311,91	0,503	0,563
12	315,66	0,331	0,485		311,91	0,504	0,563
13	315,66	0,331	0,485		311,91	0,504	0,563
14	315,66	0,331	0,485		311,91	0,504	0,563
15	315,67	0,330	0,484		311,91	0,503	0,563
16	315,68	0,328	0,483		311,91	0,503	0,563
17	315,74	0,322	0,479		311,91	0,498	0,562
18	315,90	0,304	0,468		311,95	0,476	0,557
19	316,39	0,258	0,435		312,25	0,358	0,532
20	317,81	0,168	0,347		315,30	0,128	0,396
Consumos de energía, MJ/hr							
Condensador:-98		Rehervidor: 31			Condensador:-242		Rehervidor: 169

Si se utiliza el modelo obtenido a partir de los datos de **Orchilles y col. (2009)** con el diseño descrito antes, se obtienen las composiciones que indicadas en las **Tablas 4.3** y **4.4**. Las composiciones de las corrientes de productos finales son muy superiores a los límites fijados, especialmente en el caso de la columna 2. Esto indica que el equipo está sobredimensionado, siendo necesario únicamente 15 etapas para la columna 1 y 8 para la columna 2 para conseguir la separación deseada. Otro dato relevante es la diferencia en los consumos energéticos de las columnas de acuerdo al modelo utilizado,

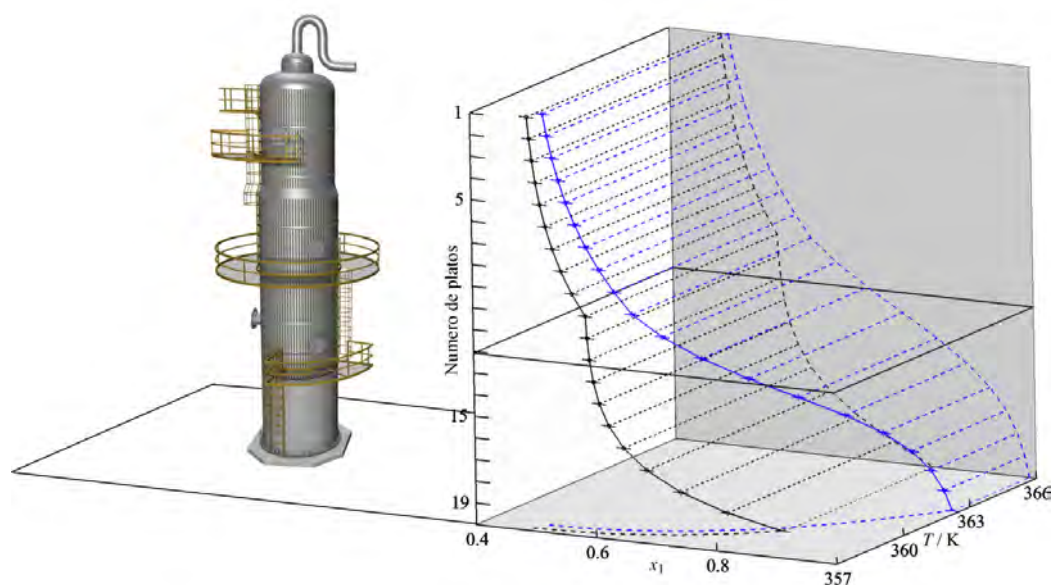


**Tabla 4.4.** Resultados del diseño de la Columna 2 ( $p=150$  kPa) de la binaria etanoato de etilo+ etanol con el modelo obtenido para datos de **Furnas y Leighton (1937)** y el que se obtendría al utilizar los de **Orchilles y col. (2009)**.   alimentación, en rojo composiciones de salida

	$T / K$	$x_1$	$y_1$		$T / K$	$x_1$	$y_1$
Etapas	Datos de <b>Furnas y Leighton(1937)</b>				Datos de <b>Orchilles y col. 2009.</b>		
1	357,19	0,487	0,485		357,58	0,500	0,495
2	357,20	0,491	0,487		357,58	0,506	0,500
3	357,20	0,495	0,490		357,59	0,514	0,505
4	357,20	0,500	0,494		357,60	0,523	0,512
5	357,20	0,507	0,498		357,61	0,535	0,519
6	357,21	0,515	0,503		357,63	0,548	0,529
7	357,22	0,526	0,510		357,67	0,565	0,540
8	357,24	0,539	0,519		357,72	0,584	0,554
9	357,27	0,555	0,530		357,79	0,607	0,570
10	357,32	0,575	0,544		357,90	0,632	0,589
11	357,32	0,577	0,545		358,12	0,673	0,621
12	357,33	0,581	0,548		358,49	0,725	0,664
13	357,35	0,586	0,551		359,04	0,782	0,717
14	357,37	0,594	0,557		359,74	0,839	0,776
15	357,42	0,608	0,566		360,50	0,888	0,834
16	357,51	0,629	0,582		361,17	0,926	0,885
17	357,67	0,661	0,605		361,70	0,953	0,924
18	357,96	0,706	0,641		362,08	0,971	0,952
19	358,47	0,765	0,692		362,34	0,982	0,970
20	359,24	0,830	0,757		362,50	0,989	0,982
Consumos de energía, MJ/hr							
Condensador: -52		Rehervidor: 55			Condensador: -177		Rehervidor: 188



**Figura 4.12.** Representación del perfil de composiciones de líquido y temperaturas en las etapas de equilibrio para la Columna 1 diseñada con datos de **Furnas y Leighton (1937)**. (—) Simulación de la columna con el modelo obtenido con dichos datos. (—) Simulación de la columna con el modelo obtenido con los datos de **Orchilles y col. (2007)**.



**Figura 4.13.** Representación del perfil de composiciones de líquido y temperaturas en las etapas de equilibrio para la Columna 2 diseñada con datos de **Furnas y Leighton (1937)**. (—) Simulación de la columna con el modelo obtenido con dichos datos. (---) Simulación de la columna con el modelo obtenido con datos de **Orchilles y col. (2007)**.

estas diferencias son elevadas (en ocasiones cerca de 200 MJ/hr) y es debido a las diferencias en las purezas y los flujos dentro de la columna. En conclusión, el diseño realizado con los datos inconsistentes produce un equipo sobredimensionado en cuanto al número de etapas y subdimensionado respecto al consumo energético. Por tanto, este proceso, si se llevase a la práctica, resultaría inútil para los fines deseados, con un sobre coste significativo en el presupuesto.

#### 4.5. Conclusiones al capítulo

Se ha valorado la influencia de la consistencia termodinámica de los datos de equilibrio que, lejos de mostrar un refinamiento innecesario, supone una herramienta fundamental para asegurar los cálculos realizados en la simulación de procesos. Por ello, el método propuesto es útil y necesario con repercusión en las tareas de diseño del ingeniero químico y el análisis y control de procesos. Aunque los ejemplos se han centrado en procesos de rectificación, estas conclusiones se extienden a otras operaciones de Ingeniería Química donde intervengan los equilibrios de fases.

# CAPÍTULO 5

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

*“Experiment is the only means of knowledge at our disposal.  
Everything else is poetry, imagination”*

**Max Planck**





### 5.1. Discusión y conclusiones

Se ha desarrollado una línea de trabajo, en la que se enmarcó esta Tesis Doctoral, con una idea inicial ambiciosa, para dar una respuesta práctica y rigurosa, bajo un punto de vista científico, al problema de validación de datos experimentales obtenidos para estudios de equilibrios entre fases. Resulta presuntuoso afirmar que, con el trabajo realizado y que se presenta en esta Memoria, se da una respuesta definitiva a dicha cuestión. Por el contrario, se trata de establecer una metodología que contribuya, adicionalmente a las que existen, aportando un nuevo enfoque y un procedimiento más adecuado que los utilizados hasta ahora.

Se realiza una discusión de los logros conseguidos, haciendo hincapié en las publicaciones a las que ha dado lugar esta investigación.

En el **bloque I del capítulo 3** se expusieron las contribuciones realizadas por diversos autores a esta temática pero restringidas al análisis de disoluciones binarias de compuestos volátiles y para los casos de equilibrio líquido-vapor. De ese bloque se generaron importantes conclusiones que resaltamos.

#### **Conclusión 1:**

*“Los test de consistencia son herramientas cuya función es verificar la calidad de los datos de equilibrio de fases y constituye un instrumento práctico para los experimentalistas, debiendo ser aplicado en cualquier caso”*

#### **Conclusión 2:**

*“Los datos obtenidos de la experimentación (directa e indirecta) que caracterizan los equilibrios de fases de los sistemas estudiados, deben ser representados utilizando diagramas 2D con diferentes variables. Con ello se pueden observar ciertas incoherencias y llevar a cabo una reducción de datos inicial, antes de la aplicación de los test de consistencia termodinámica”*

#### **Conclusión 3:**

*“El test de Herington no debe ser utilizado por los investigadores, en ningún caso, para verificar la calidad de los datos de equilibrio entre líquido y vapor”*

#### **Conclusión 4:**

*“Ninguno de los métodos conocidos y utilizados, como el de*

*Fredenslund, el directo de Van Ness, el de Wisniak o el de Kojima, dan respuesta exacta y absoluta al análisis que se pretende de los datos de equilibrio líquido-vapor. No obstante, el empleo de varios de ellos conjuntamente proporciona ciertas garantías de calidad”*

**Conclusión 5:**

*“Un análisis de la consistencia termodinámica solo se puede considerar completa si se realiza la comprobación de tantas variables como grados de libertad tiene el sistema en estudio”*

Adicionalmente al análisis de antecedentes recogido en los comentarios anteriores, se planificó una investigación termodinámico-matemática rigurosa, pero... adelantamos que....Las conclusiones de la investigación que se presenta no son, en ningún caso, absolutas, ya que el trabajo exige una continuidad para alcanzar el máximo rigor científico. El trabajo proyectado es consecuencia de una actividad de nuestro grupo dedicada a la modelización termodinámica para equilibrios de fases y otras propiedades, y de ello surge la idea práctica de utilizar dicha modelización para su implementación en la consistencia termodinámica, ¿por qué?. Utilizamos la respuesta de **Marcilla y col. (2007)** que afirman que no puede emplearse un test de consistencia basado en modelos termodinámicos si este no reproduce todas las fases presentes. Otros trabajos del grupo (**Espiau y col., 2010; Fernandez y col., 2013**) demuestran que el modelo propuesto, al contrario que otros más utilizados (NRTL, UNIQUAC, etc), es capaz de representar cualquier equilibrio. Así, una modelización adecuada para valorar los datos de equilibrio no es trivial, de tal forma, que el propio modelo debe formar parte de la información del sistema. Esto produce que la valoración de la consistencia sea para el binomio datos-modelo. Esta idea no es nueva (ver **Wisniak y col., 1997**) pero no se utiliza por los investigadores al valorar la calidad de sus datos. De este análisis, cuyos principios se recogen en el **bloque II del capítulo 3**, se concluye:

**Conclusión 6:**

*“Una correcta modelización del comportamiento experimental es requisito fundamental para evaluar la consistencia termodinámica. El investigador debe esforzarse en lograr el mejor modelo posible y, si existen varias opciones, valorar la consistencia empleando todas ellas”*

Existen tres excepciones que no requieren de una modelización termodinámica previa, el test de áreas, el de Wisniak y el de McDermott y Ellis. Esto permite introducir otra de las reflexiones importantes que resultan en este trabajo, y es que no puede utilizarse cualquier procedimiento para valorar la consistencia, ya que muchos de ellos presentan problemas, ya sea por su propio planteamiento teórico, o en su aplicación práctica. Por tanto, las metodologías deben ser cuidadosamente comprobadas y también verificar su funcionamiento en diferentes sistemas. Esta exigencia nos lleva a otra importante conclusión.

### **Conclusión 7:**

*“Cualquier comprobación de las relaciones termodinámicas, o de la ecuación de Gibbs-Duhem, no puede ser utilizada como test de consistencia. Es necesario establecer una metodología atendiendo a la teoría termodinámica y a la realidad de los datos experimentales”*

Con un conocimiento exhaustivo del desempeño de los diferentes métodos existentes, se propone una nueva metodología, resultado de una combinación de ellos, con unos requisitos mínimos de calidad para los datos experimentales. Sin embargo, no es una solución definitiva, ya que los test de consistencia clásicos presentan ciertas limitaciones. Todo es consecuencia de los fundamentos de algunos de esos métodos, que resultan inadecuados en su aplicación, aun cuando formalmente son correctos.

Para abordar el nuevo procedimiento se fijaron varios requisitos (expuestos en el **capítulo 2**) que sirvieron de referente para diseñar el método. Con ello y con el respaldo de disponer de un buen modelo termodinámico-matemático, se abordó la resolución de la ecuación de Gibbs-Duhem. Para lograr tantas ecuaciones de comprobación como grados de libertad existentes en el sistema, se trató la resolución de Gibbs-Duhem mediante dos formas: su resolución directa, denominada *forma-diferencial* del test, y mediante su integración, constituyendo la *forma-integral*.

La propuesta realizada para la *forma-integral* tiene ciertas similitudes con el test de Van Ness. No obstante, algunas diferencias son: *primero*, se logra una expresión general, aplicable tanto a ELV medidos en condiciones isobáricas o isotérmicas, que es fácilmente extrapolable a sistemas multicomponentes, e incluso a otros tipos de equilibrios (ELLV, ESL, ELL). *Segunda diferencia*, en la *forma-integral* se pretende conseguir una medida del error cometido en la presión o la temperatura (según sea el

equilibrio, iso- $T$  o iso- $p$ ). Para ellos se define una variable  $\psi$ , siendo  $\psi=p$  (iso- $T$ ) o  $\psi=T$  (en iso- $p$ ), la cual generaliza el método. Esto le diferencia del test de Van Ness, ya que este último utiliza como variable de verificación a la composición de la fase vapor. Aunque Van Ness no da ninguna directriz al respecto, Fredenslund (cuyo test es una modificación del de Van Ness) si establece un criterio rígido. En este trabajo se propone un procedimiento para valorar los errores máximos admisibles para cada punto, siguiendo un planteamiento similar al usado por Wisniak y Tamir cuando modificaron el test de McDermott y Ellis. Por ello se establece un límite de consistencia para el error de  $\psi$  en cada punto,  $\varepsilon_{\psi}^M$  (incertidumbre real de los datos) relacionada con la incertidumbre teórica mediante:  $\varepsilon_{\psi}^M = \kappa_{\psi} \varepsilon_{\psi}^{M,0}$ . Así, la *forma-integral* del test propuesto se adapta a la morfología de cada equilibrio de fase, e incluso, al error causado por los equipos instrumentales.

### **Conclusión 8:**

*“La forma-integral del test propuesto supone una herramienta útil para valorar la coherencia de la relación  $\psi$ - $x_i$  (siendo  $x_i$  la composición en una de las fases). Su valor proviene de su mayor generalidad y de su capacidad de adaptarse a cada tipo de diagrama de equilibrio, mediante un error admisible, calculado para cada punto,  $\varepsilon_{\psi}^M$ ”*

La diferencia más significativa es la forma en la que ambos test (Van Ness y el propuesto por nosotros) se resuelven. La aplicación del test de Van Ness (y sus modificaciones) supone la evaluación puntual, mediante un cálculo de punto de burbuja, de las variables presión y composición en la fase vapor. Este procedimiento impide valorar si el modelo utilizado es realmente adecuado, ya que implica que solo existe una raíz de la ecuación:

$$F = p - \sum x_i p_i^o \gamma_i / \Phi_i$$

Sin embargo, nada establece acerca de si el modelo de los coeficientes de actividad es, o no, adecuado; además solo es aplicable al ELV, luego, no puede ser un método global. De esta forma, y como la integración de Gibbs-Duhem requiere de las derivadas de dichos coeficientes de actividad, cualquier error en el modelo produce resultados incorrectos, claramente identificables.



**Conclusión 9:**

*“La forma-integral del test propuesto constituye una metodología de comprobación del modelo establecido para los coeficientes de actividad y para la función de Gibbs de exceso, verificándose cuando las derivadas de dicha función son coherentes. Así, el test se erige como un método para comprobar los datos experimentales y también la modelización que se realiza sobre ellos”*

Sin embargo, el empleo de la *forma-integral* puede ser suficiente en algunos casos pero, en general es necesario realizar chequeos adicionales para comprobar la coherencia de las diferentes fases. Esto se realiza con una nueva función  $\zeta_i$ , que surge al resolver la ecuación de Gibbs-Duhem sin realizar la integración, denominándose, por tanto, “*forma-diferencial*”. Dicha función  $\zeta_i$  se calcula, independientemente del tipo de equilibrio, utilizando solo datos experimentales, verificando su coherencia con el equivalente obtenido del modelo. La forma diferencial Esta *forma* del test, que es por lo tanto complementaria de la *forma-integral* proporciona una visión rigurosa de la calidad en la medida de las composiciones. Los errores máximos admisibles por la *forma-diferencial* se valoran independientemente para cada punto, haciendo que el test sea igual de riguroso para todos los puntos, mediante una función  $\varepsilon_{\zeta}^M$ , que también está relacionada con la incertidumbre de medida, de forma similar a como se indicó antes para el valor límite de la *forma-integral* del test.

Otra herramienta de evaluación que se propone es la *forma-diferencial*, con la que se valora la coherencia de la relación  $y_i-x_i$  utilizando una función  $\zeta_i$ . Esta proviene de la búsqueda de una forma de la ecuación de Gibbs-Duhem que pudiera calcularse solo utilizando valores experimentales de las composiciones, a fin de establecer una comparación con el modelo, que nuevamente se utiliza como referente. Esta *forma* del test, que es complementaria de la *forma-integral*, proporciona una visión rigurosa de la calidad en la medida de composiciones. Los errores máximos admisibles por la *forma-diferencial* se valoran independientemente para cada punto, haciendo que el test sea igual de riguroso para todos los puntos.

**Conclusión 10:**

*“La forma-diferencial del test propuesto permite comprobar la coherencia de la relación entre composiciones. Con ella se establecen tantas comprobaciones del sistema como relaciones independientes*

*existen en el problema. Se constituye como una valoración complementaria a la forma-integral proporcionando una dimensión rigurosa de la calidad de los datos experimentales y, por ende, de su grado de consistencia termodinámica”*

Siempre que sea posible deben utilizarse ambas *formas* del test, eligiendo la adecuada en aquellos casos donde su aplicación de alguna de ellas no puede llevarse a cabo. Así, para valorar datos iso- $p$  e iso- $T$  (de ELL, por ej.) solo es factible la *forma-diferencial* mientras que en aquellos donde alguna fase está compuesta por una sola sustancia (ESL y otros) solo es aplicable la *forma-integral*. Para establecer los límites de valoración del método, se generaron series de datos artificiales pudiéndose relacionar los errores con los parámetros de los test y observar la respuesta de éstos frente a diferentes tipos de error. Si bien parte de esta información sirvió para fijar los parámetros (como  $\kappa$ , que proporcionan la incertidumbre teórica), la principal contribución es establecer el origen de los errores, observando los resultados del test.

Se valoraron numerosas series de datos de equilibrios (ELV, ELLV, ESL, LLE y ELV con componentes no-volátiles) pudiéndose verificar la utilidad del nuevo método. Se trataron casos representativos de sistemas aceptables y otros con importantes errores.

### **Conclusión 11:**

*“En comparación con otros test, el método propuesto resulta más riguroso que los de Fredenslund, Van Ness o Wisniak y menos rígido que el de Kojima para los sistemas binarios de compuestos volátiles en ELV. El método es una alternativa para verificar la consistencia termodinámica, sin necesidad de recurrir a otros métodos, siendo útil para cualquier tipo de sistemas”*

Se demuestra, mediante cálculos de simulación, que el análisis previo de los datos de equilibrio, mediante el test de consistencia propuesto es fundamental para garantizar los resultados de los procesos que se representan. En particular, se ha verificado que la rigurosidad del método resulta ser una herramienta valiosa, volviéndose más exigente con aquellos sistemas en los que la inconsistencia está presente.

### **Conclusión 12:**

*“El test de consistencia establecido constituye una herramienta útil cuya empleo supone una etapa intermedia entre la de medidas y*

*modelado de los datos experimentales y la utilización de dichos datos-modelo en el desarrollo, análisis y control de procesos químicos”*

Por último, declarar que con la investigación realizada, expuesta en esta memoria de Tesis Doctoral, se han cumplido los objetivos establecidos, si bien la línea de investigación está abierta y debe continuar para abordar nuevos retos.

## **5.2. Sobre futuras investigaciones**

Existen varias vías por las que se debe seguir desarrollando esta línea de investigación, si bien se pueden categorizar en tres:

### ***Mejora de las prestaciones del procedimiento***

Determinados aspectos del funcionamiento del test de consistencia aún deben ser mejorados. Como se dijo en las conclusiones del capítulo 4, aunque la aplicación del test de consistencia es posible para cualquier tipo de equilibrio de fases donde se pueda deducir (aunque no calcular) un coeficiente de actividad para cada componente, en algunos casos hace falta un tratamiento diferenciado que no se ha establecido aún. El caso más evidente es el de los equilibrios peritécticos, donde la relación entre los coeficientes de actividad viene dada por una ecuación de equilibrio químico, que determina la formación de complejos.

Es necesario, además, llevar a cabo un profundo estudio teórico-práctico de la topología de los diferentes tipos de equilibrio, a fin de conocer mejor las relaciones matemática que imperan en ellos y poder, en definitiva, adaptar los resultados del test a cada caso particular. Esto es más importante cuanto mayor es el número de componentes, ya que los posibles diagramas que pueden darse son infinitos.

También se ha comentado la intención de relacionar los parámetros que ponderan los límites de error con variables de tipo no termodinámico: por ejemplo, la incertidumbre en los consumos energéticos o los costes económicos de una determinada operación de separación.

### ***- Análisis de series y bases de datos***

Debe continuarse elaborando análisis de series de datos de equilibrio. El proyecto que actualmente se desarrolla, referente a los organismos de investigación españoles

(parte del cual se recoge en esta memoria de tesis doctoral), se terminará en los próximos meses. En la versión final del mismo no solo se consideran los ELV y ELLV, sino también otros tipos de equilibrios de fase como ELL y ESL, para los que existe una cantidad de datos significativamente menor. Luego se abordarán estudios sobre otras bases de datos, como la de DECHEMA, con el objetivo de proponer datos y modelos recomendados para los diferentes sistemas que se encuentran en la literatura. Evidentemente, esta labor es prácticamente interminable, no solo por la cantidad de datos que ya existen sino porque cada día se publican nuevos sistemas.

***- Promover la utilización del test propuesto***

La petición por parte del Dr. Weir, de un trabajo que recogiera directrices sobre como valorar la consistencia de serie de datos de equilibrio es un claro indicio de que existe una conciencia de que no se está tratando la temática de forma correcta, a pesar de su importancia. El artículo 2 supone una contribución significativa para tratar de resolver el problema de la falta de control en la calidad de los datos de equilibrio. Sin embargo, incluso después del trabajo realizado aquí, parece que no es suficiente.

Con la intención de favorecer la utilización del test propuesto en este trabajo (y otros) se pretende elaborar un software que permita emplearlo, a nivel de usuario y sin mayores conocimientos sobre modelización o el funcionamiento del propio test. En dicha herramienta se incluirán también otros test de consistencia, con lo que se dispondrá de una aplicación útil para facilitar el trabajo a los investigadores del área.

————— □ □ □ —————



# CAPITULO 6

## BIBLIOGRAFÍA

*“The scientific man does not aim at an immediate result. He does not expect that his advanced ideas will be readily taken up. His work is like that of the planter — for the future. His duty is to lay the foundation for those who are to come, and point the way. He lives and labors and hopes.”*

**Nicola Tesla**



## 6. Bibliografía mencionada

Se relaciona la bibliografía mencionada en esta Memoria, por orden alfabético de autores, con expresión de Autores. año, título, revista, volumen, página inicial-final.

### A

- **Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. 1975.** Statistical thermodynamics of liquid mixtures. A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* 21, 116-128.
- **Acosta, J.; Arce, A.; Martínez-Ageitos, J.; Rodil, E.; Soto, A. 2002.** Vapor-liquid equilibrium of the ternary system ethyl acetate + hexane + acetone at 101.32 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 47, 849-854.
- **Aguado, J.; Romero, M.; Rodríguez, A.; Ferrer, J.; Marugan, L. 1996a.** Isobaric vapor-liquid equilibria at 6.67 kPa for 1-octene + 2-butyl propanoate. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 440-442.
- **Aguado, J.; Romero, M.; Rodríguez, A.; Ferrer, J.; Marugan, L. 1996b.** Isobaric vapor-liquid equilibria at 6.67 kPa for 1-octene + propenoic acid and 2-butyl propenoate + propenoic acid. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 1375-1378.
- **Aguilar, F.; Alaoui, F. E.; Segovia, J. J.; Villamañán, M. A.; Montero, E. A. 2012.** Ether+alcohol+hydrocarbon mixtures in fuels and bio-fuels, Excess enthalpies of binary mixtures containing dibutyl ether (DBE) or 1-butanol and 1-hexene or methylcyclohexane or toluene or cyclohexane or 2,2,4-trimethylpentane at 298.15 K and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 315, 1-8.
- **Ali, A.; Nain, A. K.; Chand, D.; Ahmad, R. 2006.** Volumetric, ultrasonic, viscometric and refractive index behavior of binary mixtures of 2,2,4-trimethylpentane with aromatic hydrocarbons, an experimental and theoretical study. *J. Mol. Liq.* 128, 32-41.
- **Aliev, M. M.; Magee, J. W.; Abdulagato, I. M. 2003.**  $pVT_x$  and isochoric heat capacity measurement for aqueous methane solutions. *Int. J. Thermophys.* 24, 1551-1579.
- **Alonso, C.; Sogvia, J. J.; Chamorro, C. R.; Villamañán, M. A. 2006.** Experimental investigation of the vapour-liquid equilibrium of binary and ternary mixtures containing dibutyl ether (DBE), cyclohexane and toluene at 313.15K. *Fluid Phase Equilib.* 245, 57-62.
- **Alvarez, V.H.; Mattedi, S.; Iglesias, M.; Gonzalez-Olmos, R. Resa, J. M. 2011.** Phase equilibria of binary mixtures containing methyl acetate, water, methanol or ethanol at 101.32 kPa. *Phys. Chem. Liq.* 49, 52-71.
- **Aminabhavi, T. M.; Patil, V. B.; Aralaguppi, M. I.; Phayde, H. T. S. 1996.** Density, viscosity, and refractive index of the binary mixtures of cyclohexane with hexane, heptane, octane, nonane, and decane at (298.15, 303.15, and 308.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 521-525.
- **Andreatta, A. E.; Francisco, M.; Rodil, E.; Soto, A.; Arce, A. 2011.** Isobaric vapour-liquid equilibria and physical properties for isopropyl acetate + isopropanol + 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 300, 162-171.
- **Anton, V.; Lopez, M. C.; Giner, B.; Lafuente, C. 2014.** Phase equilibrium of binary mixtures of n-hexane + branched chlorobutanes: experimental results and group contribution predictions. *J. Chem. Eng. Data.* 59, 3017-3027.
- **Anton, V.; Martín, S.; Lafuente, C.; Gascón, I. 2016.** Experimental and predicted vapour-

liquid equilibrium of the binary mixtures n-heptane + chlorobutane isomers. *Fluid Phase Equilib.* 409, 72-77.

- Aralaguppi, M. I.; Kariduraganavar, M. Y.; Kulkarni, S. S.; Kittur, A.; Aminabhavi, T. M. 2006. Excess properties of the binary mixtures of methylcyclohexane + alkanes ( $C_6$  to  $C_{12}$ ) at  $T = 298.15$  K to  $T = 308.15$  K. *J. Chem. Thermodyn.* 38, 75-83.

- Arce, A.; Martínez-Ageitos, J.; Rodil, E.; Soto, A. 1998. Measurement and prediction of isobaric vapour-liquid equilibrium data of the system ethanol + methanol + 2-methoxy-2-methylpropane. *Fluid Phase Equilib.* 146, 139-153.

- Arce, A.; Rodil, E.; Soto, A. 2005. Isobaric vapor-liquid equilibria for systems composed by 2-ethoxy-2-methylbutane; methanol or ethanol and water at 101.32 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 233, 9-18.

- Aracil, J.; Rubio, R. G.; Renuncio, J. A. R.; Díaz Peña, M. 1987. Vapor-liquid equilibrium of n-tetradecane and of n-hexadecane with hexafluorobenzene and with hexafluorobenzene + benzene at 323.15 K. *Ber. Bun.-Ges.* 91, 603-611.

- Artal, M.; Muñoz, J.; Marras, G.; Velasco, I.; Otín, S. 1995. Isothermal vapor-liquid equilibria and excess volumes of propanenitrile or butanenitrile + heptane or + benzene mixtures. *J. Chem. Eng. Data.* 1995, 40, 1154-1157.

- Artigas, H.; Lafuente, C.; Cea, P.; Royo, F. M.; Urieta, J. S. 1994a. Vapor-liquid equilibria for the binary systems of 1-butanol with some halohydrocarbons at 40.0 and 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 42, 132-136.

- Artigas, H.; Lafuente, C.; Lopez, M.; Royo, F.; Urieta, J. 1994b. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary mixtures of 1-chlorobutane with isomeric butanols at 40.0 and 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 729-732.

- Asensi, J. C.; Moltó, J.; Olaya, M. M.; Ruiz, F.; Gomis, V. 2002. Isobaric vapour-liquid equilibria data for the binary system 1-propanol + 1-pentanol and isobaric vapour-liquid-liquid equilibria data for the ternary system water + 1-propanol + 1-pentanol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 200, 287-293.

- Aucejo, A.; Burguet, M.C.; Muñoz, R.; Vazquez, M. 1993b. Isobaric vapor-liquid equilibria for cyclohexanone + 3-methylcyclohexanone or 4-methylcyclohexanone systems at 4.00 and 26.66 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 38, 379-382.

- Aucejo, A.; Burguet, M.C.; Monton, J. B.; Munoz, R.; Sanchotello, M.; Vazquez, M. I. 1994. Isothermal vapor-liquid equilibria of 1-pentanol with 2-methyl-1-butanol, 2-methyl-2-butanol, and 3-methyl-2-butanol. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 578-580.

- Aucejo, A.; Dejoz, A. 1998. *International DATA Series, Selected Data on Mixtures, Series A: Thermodynamic Properties of Non-Reacting Binary Systems of Organic Substances.* 26, 197-220.

- Aucejo, A.; Loras, S.; Munoz, R.; Reich, R.; Segura, H. 1998. Isobaric vapor-liquid equilibrium in the systems 2-methylpentane + methyl 1,1-dimethylethyl ether, + ethyl 1,1-dimethylethyl ether, and + methyl 1,1-dimethylpropyl ether. *J. Chem. Eng. Data.* 43, 973-977.

- Aucejo, A.; Monton, J. B.; Munoz, R.; Wisniak, J. 1996. Double azeotropy in the benzene + hexafluorobenzene system. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 21-24.

- Aucejo, A.; Monton, J. B.; Muñoz, R.; Sanchotello, M. 1993a. Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the cyclohexanone + N-methylacetamide system. *J. Chem. Eng. Data.* 38, 160-162.

- Aucejo, A.; Skrzecz, A. 2004. *International DATA Series, Selected Data on Mixtures, Series*



A: *Thermodynamic Properties of Non-Reacting Binary Systems of Organic Substances*. 32, 94-147.

- Awwad, A. M.; Allos, E. I. 1985. Thermodynamic properties of binary mixtures of isooctane and n-alkane at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 22, 353-366.

- Azpiazu, Y.; Royo, F.; Gutierrez, C. 1984. Vapor pressures of (tetrachloromethane +  $\alpha,\omega$ -dichloroalkane). *J. Chem. Thermodyn.* 16, 561-565.

## B

- Baragi, J. G.; Aralaguppi, M. I.; Kariduraganavar, M. Y.; Kulkarni, S. S.; Kittur, A.; Aminabhavi, T. M. 2006. Excess properties of the binary mixtures of methylcyclohexane + alkanes ( $C_6$  to  $C_{12}$ ) at  $T = 298.15$  K to  $T = 308.15$  K. *J. Chem. Thermodyn.* 38, 75-83.

- Bashir, M.; Rees, J. M.; Bashir, S.; Zimmerman, W. B. 2014. Characterization of atmospheric pressure microplasma produced from argon and a mixture of argon-ethylenediamine. *Phys. Lett. A*. 378, 32-33.

- Battler, J. R.; Rowley, R. L. 1985. Excess enthalpies between 298 and 323 K for constituent binaries of ternary mixtures exhibiting partial miscibility. *J. Chem. Thermodyn.* 17, 719-732.

- Battler, J. R.; Rowley, R. L. 1990. Excess enthalpy of four partially miscible binary liquid mixtures near their critical solution temperatures. *J. Chem. Eng. Data*. 35, 334-338

- Beebe, A.H.; Coulter, K.E.; Lindsay, R. A; Baker, E. M. 1942. Equilibria in ethanol-water system at pressures less than atmospheric. *Ind. Eng. Chem.* 34, 1501-1504.

- Beg, S. A.; Tukur, N. M.; Al-Harbi, D. K.; Hamad, E. 1994. Densities and excess volumes of the benzene-cyclohexane system between 298.15 and 473.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 94, 289-300.

- Belabbaci, A.; Villamañan, R. M.; Negadi, L.; Martín, M. C. 2012. Vapor-Liquid equilibria of binary mixtures containing 2-butanol and hydrocarbons at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. 57, 982-987.

- Belabbaci, A.; Villamañan, R. M.; Negadi, L.; Martín, C. M.; Kaci, A. A.; Villamañan, M. A. 2012. Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing 1-butanol and hydrocarbons at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. 57, 114-119.

- Belda, R.; Herraiz, J.V.; Diez, O. 2004. Rheological study and thermodynamic analysis of the binary system (water/ethanol): Influence of concentration. *Phys. Chem. Liq.* 42, 467-479.

- Benito, G. G.; Carton, A.; Uruena, M. A. 1994. Vapor-liquid equilibria for the mixtures dibutyl ether + 2-butanol and + propyl acetate at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data*. 39, 249-250.

- Bennett, G. W. 1929. A laboratory experiment on the boiling-point curves of non-azeotropic binary mixtures. *J. Chem. Edu.* 6, 1544-1549.

- Bernabe, D.; Romero-Martínez, A.; Trejo, A. 1988. Liquid-liquid coexistence curves for binary systems. *Fluid Phase Equilib.* 40, 279-288.

- Bernatova, S.; Aim, K.; Witcherle, I. 2006. Isothermal vapour-liquid equilibrium with chemical reaction in the quaternary water+methanol+acetic acid + methyl acetate system; and in five binary subsystems. *Fluid Phase Equilib.* 247, 96-101.

- Bhardwaj, U.; Singh, K.; Maken, S. 1999. Excess molar enthalpies of mixing of (2-butanol+ benzene, or toluene, or o-, or m-, or p-xylene) at the temperature 308.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 31, 921-929.

- Bich, E.; Papaioannou, D.; Heintz, A.; Tusel-Langer, E.; Lichtenthaler, R. 1999. Excess enthalpy of the system propan-1-ol+ MTBE+i-octane. Experimental results and ERAS model calculations. *Fluid Phase Equilib.* 156, 115-135.
- Blanco, A. M.; Ortega, J. 1996. Experimental study of miscibility, density and isobaric vapor-liquid equilibrium values for mixtures of methanol in hydrocarbons (C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>). *Fluid Phase Equilib.* 122, 207-222.
- Bloom, C. H.; Clump, C. W.; Koeckert, A. H. 1961. Simultaneous measurement of vapor-liquid equilibria and latent heats of vaporization. *Ind. Eng. Chem.* 53, 829-832.
- Boudouh, I.; Djemai, I.; Gonzalez, J. A.; Barkat, D. 2016. Solid-liquid equilibria of biphenyl binary systems. *J. Mol. Liq.* 216, 764-770.
- Bredig, G.; Bayer, R. 1927. The vapor pressure of the system methanol-water. *Z. Phys. Chem.* 130, 1-14.
- Broul, M.; Hlavaty, K.; Linek, J. 1969. Liquid-vapour equilibrium in systems of electrolytic components. V. The system CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-LiCl at 60°C. *Collec. Czech. Chem. Commun.* 34, 3428-3435.
- Brunjes, S.A.; Bogart, M. J. P. 1943. Vapor-liquid equilibria for commercially important systems of organic solvents. *Ind. Eng. Chem.* 35, 255-260.
- Burguet, C. M.; Monton, J. B.; Munoz, R.; Wisniak, J.; Segura, H. 1996. Polyazeotropy in Associating systems: the 2-methylpropyl ethanoate + ethanoic acid system. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 1191-1195.
- Burguet, M.C.; Monton, J. B.; Sanchotello, M.; Vazquez, M. I. 1993. Vapor-liquid equilibria of cyclohexanone + cyclohexanol and cyclohexanone + 2-methylcyclohexanone systems at 4.00 and 26.66 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 38, 328-31.

## C

- Cai, F.; Wu, X.; Chen, C.; Chen, X.; Asumana, C.; Haque, M. R.; Yu, G. 2013. Isobaric vapor-liquid equilibrium for methanol + dimethylcarbonate + phosphoric-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* 352, 47-53.
- Calvar, N.; Gómez, E.; González, B.; Domínguez, A. 2009. Experimental densities; refractive indices, and speeds of sound of 12 binary mixtures containing alkanes and aromatic compounds at  $T = 313.15$  K. *J. Chem. Thermodyn.* 41, 939-944.
- Calvar, N.; Gonzalez, B.; Gomez, E.; Canosa, J. 2009. Density, speed of sound, and refractive index for binary mixtures containing cycloalkanes and aromatic compounds at  $T = 313.15$  K. *J. Chem. Eng. Data.* 54, 1334-1339.
- Calvar, N.; González, B.; Gomez, E.; Dominguez, A. 2006. Vapor-liquid equilibria for the ternary system ethanol + water + 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and the corresponding binary systems at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 51, 2178-2181.
- Calvar, N.; González, B.; Gomez, E.; Dominguez, A. 2008. A. Vapor-liquid equilibria for the ternary system ethanol + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and the corresponding binary systems containing the ionic liquid at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 820-825.
- Calvar, N.; González, B.; Gomez, E.; Dominguez, A. 2009. Vapor-Liquid equilibria for the ternary system ethanol + water + 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate and the corresponding binary systems at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 54, 1004-1008

- Camacho, J.; Diez, E.; Diaz, I.; Ovejero, G. 2012. Vapor-liquid equilibrium at  $p/kPa = 101.3$  of the binary mixtures of ethenyl acetate with methanol and butan-1-ol. *J. Chem. Eng. Data* 57, 3198-3202.
- Carmona, F. J.; Bhethanabotla, V.; Campbell, S. González, J. A.; García, I.; Cobos, J. 2001. Thermodynamic properties of (n-alkoxyethanols + organic solvents). XII. Total vapour pressure measurements for (n-hexane, n-heptane or cyclohexane C 2-methoxyethanol) at different temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* 33, 47-59.
- Carmona, F. J.; González, J. A.; García, I.; Cobos, J.; Bhethanabotla, V.; Campbell, S. 2000. Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols + organic solvent mixtures. XI. Total vapor pressure measurements for n-hexane, cyclohexane or n-heptane + 2-ethoxyethanol at 303.15 and 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 45, 699-703.
- Canosa, J. M.; Rodriguez, A.; Iglesias, M.; Orge, B.; Tojo, J. 1997. Densities; refractive indices; and derived excess properties of  $\{x_1CH_3COOCH_3 + x_2CH_3OH + (1-x_1-x_2)CH_3CH(OH)CH_3\}$  at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 29, 907-920.
- Carta, R.; Dernini, S. 1983. Solubility of solid acetic acid in liquid organic solvents. *J. Chem. Eng. Data.* 28, 328-330.
- Casas, H.; Segade, L.; García-Garabal, S.; Piñero, M. M.; Franjo, C.; Jiménez, E.; Paz Andrade, M. I. 2001. Excess molar enthalpies for propyl propanoate+ cyclohexane+ benzene at 298.15 and 308.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 182, 279-288.
- Chamorro, C. R.; Segovia, J. J.; Martin, M. C.; Montero, E. A.; Villamañan, M. A. 1999. Phase equilibrium properties of binary and ternary systems containing tert-amylmethyl ether (TAME) as oxygenate additive and gasoline substitution hydrocarbons at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 156, 73-87.
- Chamorro, C. R.; Segovia, J. J.; Martin, M. C.; Villamanan, M. A. 2001a. Vapor-liquid equilibrium of octane-enhancing additives in gasolines 1. Total pressure data and  $g^E$  for binary and ternary mixtures containing di-isopropyl ether (DIPE), n-heptane and benzene at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 182, 229-239.
- Chamorro, C. R.; Segovia, J. J.; Martin, M. C.; Villamanan, M. A. 2001b. Thermodynamics of octane-enhancing additives in gasolines: vapor-liquid equilibrium of binary and ternary mixtures containing di-isopropyl ether or heptane and 1-hexene + cyclohexane at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 46, 1574-1579.
- Chao, K. 1959. Isobaric vapor-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem.* 51, 93-94.
- Chao, J. P.; Dai, M. 1988. Studies on thermodynamic properties of binary systems containing alcohols. VII. Temperature dependence of excess enthalpies for n-propanol +benzene and n-butanol +benzene. *Thermochim. Acta.* 123, 285-291.
- Chandrashekara, M. N.; Seshadri, D. N. 1979. Vapour-liquid equilibria: systems methylethyl ketone-p-xylene and chlorobenzene-p-xylene. *J. Chem. Eng. Data.* 24, 6-8.
- Chen, G. H.; Wang, Q.; Ma, Z. M.; Yan, X. H.; Han, S. J. 1995. Phase equilibria at superatmospheric pressures for systems containing halohydrocarbon, aromatic hydrocarbon, and alcohol. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 361-366.
- Cho, T. H.; Ochi, K.; Kojima, K. 1983. Measurement of vapor-liquid equilibrium for systems with limited miscibility. *Fluid Phase Equilib.* 11, 137-152.
- Choffé, B.; Asselineay, L. 1956. Liquid-vapor equilibrium between acetone, isopropanol, and water at the pressure of 760 mmHg. *Rev. Inst. Petrol. Ann. Comb. Liq.* 11, 948-960.
- Chopade, S. P.; Dhale, A. D.; Clark, A. M.; Kieslin, C. W.; Myrant, L. K.; Jackson, J. E.;

- Miller, D. J. 2003.** Vapor-liquid-liquid equilibrium (VLLE) and vapor pressure data for the systems 2-methyl-1,3-dioxolane (2MD) + water and 2,4-dimethyl-1,3-dioxolane (24DMD) + water. *J. Chem. Eng. Data.* 48, 44-47.
- **Choudhury, M. K. 1976.** Excess free energy of binary mixtures of n-butylamine with ethyl alcohol & n-propyl alcohol. *Ind. J. Chem.* 14, 553-556.
- **Cocero, M. J.; Gonzalez, J. A.; Garcia, I.; Cobos, J. C. 1991b.** *International DATA Series, Selected Data on Mixtures, Series A: Thermodynamic Properties of Non-Reacting Binary Systems of Organic Substances.* 158-165.
- **Cocero, M. J.; Gonzalez, J. A.; Garcia, I.; Cobos, J. C.; Mato, F.; Kehiaian, H. V. 1991a.** *International DATA Series, Selected Data on Mixtures, Series A: Thermodynamic Properties of Non-Reacting Binary Systems of Organic Substances.* 125-137.
- **Cocero, M. J.; Mato, F.; Garcia, I.; Cobos, J. C. 1989b.** Thermodynamics of binary mixtures containing organic carbonates. 3. Isothermal vapor-liquid equilibria for diethyl carbonate + cyclohexane, + benzene, or + tetrachloromethane. *J. Chem. Eng. Data.* 34, 443-445.
- **Cocero, M. J.; Mato, F.; Garcia, I.; Cobos, J. C.; Kehiaian, H. V. 1989a.** Thermodynamics of binary mixtures containing organic carbonates. 2. Isothermal vapor-liquid equilibria for dimethyl carbonate + cyclohexane + benzene, or + tetrachloromethane. *J. Chem. Eng. Data.* 34, 73-76.
- **Coquelet, C.; Valtz, A.; Richon, D. 2005.** Volumetric properties of water + monoethanolamine + methanol mixtures at atmospheric pressure from 283.15 to 353.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 50, 412-418.
- **Comelli, F.; Francesconi, R.; Bigi, A.; Rubini, K. 2006.** Excess molar enthalpies, molar heat capacities, densities, viscosities, and refractive indices of dimethyl sulfoxide+1-propanol at (288.15, 298.15, and 308.15) K and at normal pressure. *J. Chem. Eng. Data.* 51, 1711-1716.
- **Comelli, F.; Ottani, S.; Francesconi, R.; Castellari, C. 2002.** Densities, viscosities, and refractive indices of binary mixtures containing n-hexane + components of pine resins and essential oils at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 47, 93-97.
- **Compostizo, A.; Crespo, A.; Rubio, R. 2009.** Isothermal vapor-liquid equilibrium of binary mixtures containing 1-chlorobutane, ethanol, or acetonitrile. *J. Chem. Eng. Data.* 54, 613-618.
- **Coto, B.; Pando, C.; Rubio, R.; Renuncio, J. A. R. 1995.** Vapor-liquid equilibrium of the ethanol-propanal system. *J. Chem. Soc. Far. Trans.* 91, 273-278.
- **Crespo Colin, A.; Compostizo, A.; Diaz Pena, M. 1984.** Excess Gibbs energy and excess volume of cyclohexane + 2-propanone and of cyclohexane + 2-butanone. *J. Chem. Thermodyn.* 16, 497-502.
- **Cripwell, J. T.; Schwarz, C. E.; Burger, A. J. 2015.** Vapor-liquid equilibria measurements for the nine n-alkane/ketone pairs comprising 2-,3-,4-Heptanone with n-octane, n-nonane and n-decane. *J. Chem. Eng. Data.* 20, 602-611.
- **Cunico, L. P.; Ceriani, R.; Sarup, B.; O'Connell, J. P.; Gani, R. 2014.** Data, analysis and modeling of physical properties for process design of systems involving lipids. *Fluid Phase Equilib.* 362, 318-327.

## D

- **Davis, M. I.; Rubio, J. B.; Douheret, G. 1995.** Excess molar enthalpies of 2-propanol+ water at 25°C. *Thermochim. Acta.* 259, 177-185.



- de Soria, M. L. G.; Zurita, L. L.; Postigo, M. A.; Katz, M. 1988. Excess thermodynamic properties of the n-pentane+ methylacetate system at 298.15 K. *Thermochim. Acta.* 130, 249-258.
- Deb, K. 2001. Multi-objective optimization using evolutionary algorithms. New York, John Wiley & Sons.
- Deb, K.; Jain, H. 2014. An evolutionary many-objective optimization algorithm using reference-point-based nondominated sorting approach; Part I, solving problems with box constraints. *IEEE T. Evolut. Comput.* 18, 577-601.
- Dejoz, A.; Burguet, M.C.; Munoz, R.; Sanchotello, M. 1995. Isobaric vapor-liquid equilibria of tetrachloroethylene with 1-butanol and 2-butanol at 6 and 20 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 290-292.
- Dejoz, A.; Gonzalez-Alfaro, V.; Miguel, P. J.; Vazquez, M. I. 1996. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary systems composed of octane, decane, and dodecane at 20 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 93-96.
- del Rio, A.; Baudillo, C.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R. 2001. Vapor-liquid equilibria and excess properties of cyclohexane-1,1-dimethylpropyl methyl ether (TAME) mixtures. *Ind Eng. Chem. Res.* 40, 689-695.
- del Rio, A.; Baudillo, C.; Renuncio, J. A. R.; Pando, C. 2004. Vapor-liquid equilibria for the binary system 2,2-dimethylbutane + 1,1-dimethylpropyl methyl ether (TAME) at 298.15, 318.15, and 338.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 221, 1-6.
- Denda, M.; Touhara, H.; Nakanishi, K. 1987. Excess molar enthalpies for (water + a fluoroalkanol). *J. Chem. Thermodyn.* 19, 539-542.
- Deng, Y.; Husson, P.; Youngs, T. G. A.; Kett, V. L.; Hardacre, C.; Costa, M. F. 2011. Volumetric properties and enthalpies of solution of alcohols  $C_kH_{2k+1}OH$  ( $k=1,2,6$ ) in 1-methyl-3-alkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide {[C1CnIm] [NTf2]}  $n = 2, 4, 6, 8, 10$  ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* 43, 1708-1718.
- Dharmaraju, G.; Narayanaswamy, G.; Raman, G. K. 1980. Excess volumes of an n-alkanol + nitrobenzene and +chlorobenzene at 303.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 12, 563-566.
- Diaz, M.; Crespo, A.; Compositto, A. 1978a. Isothermal liquid-vapor equilibria. 1. The binary systems formed by toluene + methyl ethyl ketone, + methyl propyl ketone, and + methyl isobutyl ketone. *J. Chem. Thermodyn.* 10, 337-341.
- Diaz, M.; Crespo, A.; Compositto, A. 1978b. Isothermal liquid-vapor equilibria. 2. The binary systems formed by benzene + acetone, + methyl ethyl ketone, + methyl propyl ketone, and + methyl isobutyl ketone. *J. Chem. Thermodyn.* 10, 1101-1106.
- Diaz Peña, M.; Crespo, A.; Compostizo, A.; Escudero, I. 1980. Liquid-vapor equilibria in binary systems formed by methylcyclohexane with chlorobenzene, fluorobenzene, and thiophene. *J. Chem. Eng. Data.* 25, 17-21.
- Diaz Peña, M.; Crespo, A.; Compostizo, A.; Escudero, I. 1981. Isothermal ( $p,x,y$ ) relations and activity coefficients for benzene + chlorobenzene, + fluorobenzene, and + thiophene at 348.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 13, 869-873.
- Diaz, M.; Mendiña, C. 1974a. Excess enthalpies at 298.15 K of binary mixtures of benzene with alkanes. *J. Chem. Thermodyn.* 6, 387-393.
- Diaz, M.; Mendiña, C. 1974b. Excess enthalpies at 323.15 K of binary mixtures of benzene with alkanes. *J. Chem. Thermodyn.* 6, 1097-1102.
- Diaz, M.; Rodriguez, D. 1970. Equilibrio líquido vapor I. Los sistemas benceno +

ciclohexano a 70°C y metanol + hexano a 50°C. *Anal Quím.* 66, 721-735.

- **Díaz M, Tardajos G, Mendiña C, Arenosa R. L. 1979.** Isothermal compressibility of benzene + n-hexane, + n-heptane, + n-octane, and + n-decane at 298.15, 308.15, 318.15 and 333.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 11, 67-71.
- **Didaoui-Nemouchi, S.; Ait-Kaci, A.; Jose, J. 2007.** Vapour-liquid equilibria, enthalpy of mixing of binary mixtures containing diisopropylether 'DIPE' and monoaromatic hydrocarbons: Experimental results and modelling. *Fluid Phase Equilib.* 255, 78-85.
- **Ding, H.; Gao, Y.; Li, J.; Qi, J.; Zhou, H.; Liu, S.; Han, X. 2016.** Vapour-liquid equilibria for ternary mixtures of isopropyl alcohol, isopropyl acetate, and DMSO at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 61, 3013-3019.
- **Dobroserdov, L. L. 1959.** Liquid-vapor phase equilibrium in the system isopropyl alcohol-water-calcium chloride. *Z. Prikl. Khim.* 32, 2583-2584.
- **Dohnal, V.; Fenclová, D. 1985.** A new procedure for consistency testing of binary vapour-liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilib.* 21, 211-235.
- **Dohnal, V.; Rehak, K. 2007.** Refined flow microcalorimetric setup for measurement of mixing enthalpies at high dilutions, determination of infinite dilution dissolution enthalpies of some alkanol and ether solutes in water. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 1452-1458.
- **Domanska, U. 1996.** Measurement and correlation of the solubility of 1-alkanols (C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>), in n-alkanes (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>). *Fluid Phase Equilib.* 114, 175-188.
- **Domanska, U.; Pobudkowska, A.; Eckert, F. 2006.** Liquid-liquid equilibria in the binary systems (1,3-dimethylimidazolium, or 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate + hydrocarbons). *Green Chem.* 8, 268-276.
- **Dominguez, M.; Cea, P.; Lopez, M. C.; Royo, F. M.; Urieta, J. S. 1999.** Isobaric VLE data of the binary mixture (n-hexane+ 1-chlorobutane) and the ternary system (1-butanol+ n-hexane+ 1-chlorobutane) at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 164, 195-207.
- **Dominguez, M.; Lafuente, C.; Pardo, J.; Royo, F. M.; Urieta, J. S. 1996.** Vapor-liquid equilibrium of the ternary system (benzene + cyclohexane + hexane) at 40.0 kPa and 101.3 kPa. *Phys. Chem. Liq.* 31, 21-31.
- **Dornte, R. W. 1929.** Partial pressures of binary solutions. *J. Phys. Chem.* 33, 1309-1331.
- **Durbin, J.; J.G.S. Watson, J. G. S. 1951.** Testing for serial correlation in least squares Regression. *Biometrika.* 38, 159-177.

## **E**

- **Ellis, S. R. M.; Thwaites, J. M. 1955.** A small-capacity equilibrium still. *Chem. Process Eng.* 358-360.
- **Escobedo, G. N.; Sandler, S. I. 1999.** Vapor-liquid equilibrium of two aqueous systems that exhibit liquid-liquid phase separation. *J. Chem. Eng. Data.* 44, 319-322.
- **Espiau, F.; Ortega, J.; Fernández, L.; Wisniak, J. 2011.** Liquid-liquid equilibria in binary solutions formed by [pyridinium-derived][F<sub>4</sub>B] ionic liquids and alkanols: new experimental data and validation of a multiparametric model for correlating LLE data. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 12259-12270.
- **Espiau, F.; Ortega, J.; Penco, E.; Wisniak, J. 2010.** Advances in the correlation of thermodynamic properties of binary systems applied to methanol mixtures with butyl esters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 9548-9558.

- Eubank, P. T.; Lamonte, B. G. 2000. Consistency tests for binary VLE data. *J. Chem. Eng. Data.* 45, 1040-1048.

## **F**

- Fabries, J.; Renon, H. 1975. Method of evaluation and reduction of vapor-liquid equilibrium data of binary mixtures. *AIChE J.* 21, 735-743.
- Fernández, L.; Ortega, J.; Pérez, E.; Toledo, F.; Canosa, J. 2013a. Multiproperty correlation of experimental data of the binaries propyl ethanoate + alkanes (pentane to decane). New experimental information for vapor liquid equilibrium and mixing properties. *J. Chem. Eng. Data.* 58, 686-706.
- Fernández, L.; Ortega, J.; Sabater, G.; Espiau, F. 2014. Experimentation and thermodynamic representation of binaries containing compounds of low boiling points: Pentane and alkylmethanoates. *Fluid Phase Equilib.* 363, 167-179.
- Fernández, L.; Ortega, J.; Wisniak, J. 2017a. A Rigorous method to evaluate the consistency of experimental data in phase equilibria, part I. Application to VLE and VLLE. *AIChE J.* In press
- Fernández, L.; Ortega, J.; Wisniak, J. 2017b. Evaluation of the thermodynamic consistency of experimental VLE and VLLE data of multicomponent systems. *Comp. Chem. Eng.* In press
- Fernández, L.; Pérez, E.; Ortega, J.; Canosa, J.; Wisniak, J. 2010. Measurement of the excess properties and vapor-liquid equilibria at 101.32 kPa for mixtures of ethyl ethanoate + alkanes (from C<sub>5</sub> to C<sub>10</sub>). *J. Chem. Eng. Data.* 55, 5519-5533.
- Fernández, L.; Pérez, E.; Ortega, J.; Canosa, J.; Wisniak, J. 2013b. Multiproperty modeling for a set of binary systems. Evaluation of a model to correlate simultaneously several mixing properties of methyl ethanoate + alkanes and new experimental data. *Fluid Phase Equilib.* 341, 105-123.
- Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Sentby, E. H.; Solbraa, E. 2006. Liquid-liquid equilibria for binary and ternary systems containing glycols, aromatic hydrocarbons and water: Experimental measurements and modeling with the CPA EoS. *J. Chem. Eng. Data.* 51, 977-983.
- Fredenslund, A.; J. Gmehling, J.; P. Rasmussen, P. 1977. Vapour-liquid equilibria using unifac a group-contribution method, first ed., Elsevier, 1977.
- Fuchis, R.; Peacock, L. A.; Stephenson, W. K. 1982. Enthalpies of interaction of polar and nonpolar molecules with aromatic solvents. *Can. J. Chem.* 60, 1953-1958.

## **G**

- Gabaldon, C.; Martínez-Soria, V.; Marzal, P.; Monton, J. B. 2000. Isobaric vapor-liquid equilibria for the binary system 3-methylpentane+ ethanol and for the ternary system 2-methyl-2-propanol+ ethanol+ 3-methylpentane at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 45, 882-886.
- Gabaldon, C.; Marzal, P.; Monton, J. B. 1995. Vapor-liquid equilibria of the 1-butanol + o-chlorophenol system. Effects of association in the vapor phase. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 190-193.
- Gabaldón, C.; Marzal, P.; Montón, J. B.; Rodrigo, M. A. 1996. Isobaric vapor-liquid equilibria of the wáter+1-propanol system at 30, 60 and 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 1176-

1180.

- **Galván, S.; Ortega, J.; Susial, P.; Peña, J. 1994.** Isobaric vapor-liquid equilibria for propyl methanoate + (n-alkanes, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) or n-alkanols (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>). *J. Chem. Eng. Jap.* 27, 529-534.
- **García, A.; Gómez, D.; La Rubia, M. D.; Navaza, J.; Pacheco R. 2009.** Density, speed of sound, and isentropic compressibility of triethanolamine (or N-mehtyldiethanol amine) + water + ethanol solutions. *J. Chem. Eng. Data.* 54, 3114-3117.
- **García-Abarrio, S. M.; Haya, L.; Pardo, J. I.; Urieta, J. S.; Mainar, A. M. 2013.** Isobaric VLE of the mixture {(±)-linalool + ethanol}. A case study for the distillation of absolute and volatile oils. *J. Chem. Thermodyn.* 64, 182-186.
- **García-Mardones, M.; Barrós, A.; Bandrés, I.; Artigas, H; Lafuente, C. 2012.** Thermodynamic properties of binary mixtures combining two pyridinium-based ionic liquid. *J. Chem. Thermodyn.* 51, 17-24.
- **García-Mardones, M.; Perez-Gregorio, V.; Guerrero, H.; Bandrés, I.; Lafuente, C. 2010.** Thermodynamic study of binary mixtures containing 1-butylpyridinium tetrafluoroborate and methanol, or ethanol. *J. Chem. Thermodyn.* 42, 1500-1505.
- **Garriga, R.; Sanchez, F.; Perez, P.; Gracia, M. 1996.** Isothermal vapor-liquid equilibrium of butanone + butan-1-ol at eight temperatures between 278.15 and 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 451-454.
- **Garriga, R.; Sanchez, F.; Perez, P.; Gracia, M. 1997.** Isothermal vapor-liquid equilibrium at eight temperatures and excess functions at 298.15 K of dipropylether with 1-propanol or 2-propanol. *Fluid Phase Equilib.* 138, 131-144.
- **Gascón, I.; Dominguez, M.; Cea, P.; Lopez, M. C.; Royo, F. M. 2001.** Isobaric (vapour + liquid) equilibrium of (1,3-dioxolane, or 1,4-dioxane + 1-butanol, or 2-butanol) at 40.0 kPa and 101.3 kPa. *J. Chem. Thermodyn.* 33, 1361-1373.
- **Gayol, A.; Iglesias, M.; Goenaga, J. M.; Concha, R. G.; Resa, J. M. 2007.** Temperature influence on solution properties of ethanol + n-alkane mixtures. *J. Mol. Liq.* 135, 105-114.
- **Gill, B. K.; Rattan, V. K.; Kapoor, S. 2008.** Experimental isobaric vapour-liquid equilibrium data for binary mixtures of cyclic ethers with (1-methylethyl) benzene. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 2041-2043.
- **Gimeno, B.; Toscal, M.; Mainar, A. M.; Perez, P. 2011.** Isothermal vapor-liquid equilibrium of (1-butanol + 1,8-cineole) at 10 temperatures between (278.15 and 323.15). *J. Chem. Eng. Data.* 56, 2243-2448.
- **Giner, B.; Lopez, M. C.; Cea, P.; Lafuente, C.; Royo, F. M.** Study of tetrahydropyran-chlorobutane VLE using the  $\gamma$ - $\phi$  and  $\phi$ - $\phi$  approaches. *Fluid Phase Equilib.* 232, 50-56.
- **Gironi, F.; Lamberti, L. 1995.** Vapour-liquid equilibrium data for the water 2-propanol system in the presence of dissolved salts. *Fluid Phase Equilib.* 105, 273-286.
- **Gmehling, J.; Li, J.; Schiller, M. 1993.** A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 178-183.
- **Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W.; Grenzheuser, P.; Weidlich, U.; Kolbe, B.; Rarey, J. 1981.** Vapor-liquid equilibrium data collection, Chemistry Data series, Frankfurt/Main, DECHEMA.
- **Gomis, V.; Font, A.; Saquete, M. D.; Garcia-Cano, J. 2014.** Isothermal (liquid+ liquid) equilibrium data at T= 313.15 K and isobaric (vapor+ liquid+ liquid) equilibrium data at 101.3 kPa for the ternary system (water+1-butanol+p-xylene). *J. Chem. Thermodyn.* 79, 242-247.



- Gomis, V.; Font, A.; Saquete, M. D.; Garcia-Cano, J. 2015. Phase equilibria of the water+ 1-butanol+ toluene ternary system at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 385, 29-36.
- Gonzáles, B.; Calvar, N.; González, E.; Domínguez, A. 2008. Density and viscosity experimental data of the ternary mixtures 1-propanol or 2-propanol + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. Correlation and prediction of physical properties of the ternary system. *J. Chem. Eng. Data*, 53, 881-887.
- Gonzáles, B.; Calvar, N.; González, E.; Domínguez, A. 2010. Separation of benzene from alkanes using 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate ionic liquid at several temperatures and atmospheric pressure: Effect of the size of the aliphatic hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.* 42, 104-109.
- Gonzalez, G.; Carton, A. 1992. Vapor-liquid equilibrium data for the binary systems formed by diisopropyl ether with ethanol, n-propanol and ethyl, isopropyl and propyl acetates. *Rev. Roum. Chim.* 37, 973-978.
- Gonzalez, J. A.; Domanska, U.; Lachwa, J. 2005. Thermodynamics of binary mixtures containing a very strongly polar compound. 7. Isothermal VLE measurements for NMP + 2-propanol or + 2-butanol systems. DISQUAC and ERAS characterization of NMP or N,N-dialkylamide + 2-alkanol mixtures. Comparison with results from Dortmund UNIFAC. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5795-5804.
- Gonzalez, B.; Dominguez, I.; Gonzalez, E.; Dominguez, A. 2010. Density, speed of sound, and refractive index of the binary systems cyclohexane (1) or methylcyclohexane (1) or cyclooctane (1) with benzene (2), toluene (2), and ethylbenzene (2) at two temperatures. *J. Chem. Eng. Data*. 55, 1003-1011.
- Gonzalez, J. A.; García, I.; Cobos, J. C.; Casanova, C. 1991. Thermodynamics of binary mixtures containing organic carbonates. 4. Liquid-liquid equilibria of dimethyl carbonate + selected n-alkanes. *J. Chem. Eng. Data*. 36, 162-164.
- González, B.; González, E. J.; Domínguez, I.; Dominguez, A. 2010. Excess properties of binary mixtures hexane, heptane, octane and nonane with benzene, toluene and ethylbenzene at  $T = 283.15$  and  $298.15$  K. *Phys. Chem. Liq.* 48, 514-533.
- González, E.; Navarro, P.; Larriba, M.; García, J.; Rodriguez, F. 2016. A comparative study of pure ionic liquids and their mixtures as potential mass agents in the separation of hydrocarbons. *J. Mol. Liq.* 222, 118-124.
- Gonzalez-Olmos, R.; Iglesias, M.; Goenaga, J.; Resa, J. 2007. Influence of temperature on thermodynamic properties of methyl t-butyl ether (MTBE)+gasoline additives. *Int. J. Thermophys.* 28, 1199-1227.
- Gonzales-Olmos, R.; Iglesias, M.; Mattedi, S. 2010. Influence of temperature on thermodynamics of ethanol + hydrocarbon gasoline additives. *Phys. Chem. Liq.* 48, 337-384.
- Goodwin, S. R.; Newsham, D. M. T. 1971. A flow calorimeter for the determination of enthalpies of mixing of liquids, enthalpies of mixing of water + n-propanol and water+n-butanol at 30°C. *J. Chem. Thermodyn.* 3, 325-334.
- Goral, M.; Kolasinska, G.; Oracz, P.; Warycha, S. 1985. Vapour-liquid equilibria. II. The ternary system methanol-chloroform-acetone at 313.15 and 323.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 23, 89-116.
- Goral, M.; Oracz, P.; Warycha, S. 2000. Vapour-liquid equilibria XIV. The ternary system cyclohexane-methanol-hexane at 293.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 169, 85-99.
- Goral, M.; Oracz, P.; Warycha, S. 1997. Vapour-liquid equilibria. IX. The ternary system cyclohexane+methanol+hexane at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 129, 223-233.

- **Goral M; Oracz P; Warycha S. 1992.** Vapour-liquid equilibria, VI. The ternary system acetone-hexane-cyclohexane at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 81, 261-272.
- **Govindaswamy, S.; Andiappan, A.; Lakshmanan, S. 1976.** Vapor-liquid equilibrium data at atmospheric pressure for the ternary and the subbinary systems containing n-hexane-benzene-1-butanol. *J Chem Eng Data.* 21, 366-369.
- **Grande, M.; Marschoff, C. M. 2005.** Liquid-liquid equilibria for water + benzonitrile + ethyl acetate or + butyl acetate. *J. Chem. Eng. Data.* 50, 1324-1327.
- **Green D; Perry R. 2008.** Perry's chemical engineers' handbook. McGraw-hill New York.
- **Green, S. J.; Vener, R. E. 1955.** Vapor-liquid equilibria of formaldehyde-methanol-water. *Ind. Eng. Chem.* 47, 103-109.
- **Grigiente, M.; Stringari, P.; Scalabrin, G.; Ihmels, E. C.; Fischer, K.; Gmehling, J. 2008.** (Vapour+liquid+liquid) equilibria and excess molar enthalpies of binary and ternary mixtures of isopropanol, water and propylene. *J. Chem. Thermodyn.* 40, 537-548.
- **Grguric, I. R.; Serbanovic, S. P.; Kijevcanin, M. L.; Tasic, A. Z.; Djordjevic, B. D. 2004.** Volumetric properties of the ternary system ethanol+2-butanone + benzene by the van der Waals and Twu-Coon-Bluck-Tilton mixing rules, experimental data, correlation and prediction. *Thermochim. Acta.* 412, 25-31.
- **Gu, F.; Hou, Y. 2000.** Salt effect on the isobaric vapor-liquid equilibrium for four binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* 45, 467-470.
- Gu, F.; Wang, L.; Wu, Z. 2002.** Vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium for octane + maleic anhydride system. *J. Chem. Eng. Data.* 47, 643-647.
- **Guerrero, H.; Giner, I.; Artigas, H.; Lafuente, C.; Gascón, I. 2010.** Isothermal vapor-liquid equilibrium of ternary mixtures containing 2-methyl-1-propanol or 2-methyl-2-propanol, n-hexane, and 1-chlorobutane at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 739-744.
- **Gurukul, S. M. K. A.; Raju, B. N. 1966.** Isobaric vapor-liquid equilibria of the 1-propanol–n-heptane system. *J. Chem. Eng. Data.* 11, 501-502.
- **Guzman, J.; Teja, A.; Kay, W. 1981.** Vapor-liquid equilibria in binary mixtures formed from hexamethyldisiloxane, toluene and ethanol. *Fluid Phase Equilib.* 7, 187-195.

## H

- **Hall, D. J.; Mash, C.J.; Pemberton, R. C. 1979.** Vapor-liquid equilibria for the systems water+methanol, water+ethanol, methanol+ethanol and water+methanol+ethanol at 298.15 K determined by a rapid transpiration method. *NPL report Chem.* 95, 1-32.
- **Han, K.; Hwang, I.; Park, S.; Park, I. 2007.** Isothermal vapor-liquid equilibrium at 333.15 K, density, and refractive index at 298.15 K for the ternary mixture of dibutyl ether+ethanol+benzene and binary subsystems. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 1018-1024.
- **Hanson, D. O.; Van Winkle, M. 1967.** Alternation of the relative volatility of n-hexane–1-hexene by oxygenated and chlorinated solvents. *J. Chem. Eng. Data.* 12, 319-325.
- **Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. 1975.** A generalized method for predicting second virial coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 14, 209-216.
- **Heintz, A.; Lehmann, J. K.; Wertz, C. 2003.** Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 3. Liquid–liquid equilibria of binary mixtures of 1-ethyl-3-

methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with propan-1-ol, butan-1-ol, and pentan-1-ol. *J. Chem. Eng. Data*, 48, 472-474.

- **Heintz, A.; Lichtenthaler, R. N. 1977.** Calorimetric investigations on ordered structures in alkane mixtures. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 81, 921-925.

- **Hellwig, L. R.; Van Winkle, M. 1953.** Vapor-liquid equilibria for ethyl alcohol binary systems. *Ind. Eng. Chem.* 45, 624-629.

- **Herington, E.F.G. 1947.** A thermodynamic test for the internal consistency of experimental data on volatility ratios. *Nature*. 160, 610-611.

- **Herington, E. F. G. 1951.** Tests for the consistency of experimental isobaric vapour-liquid equilibrium data. *J. Inst. Pet.* 37, 457-470.

- **Herington, E.F.G. 1968.** Symmetrical-area tests for the consistency of vapour-liquid equilibrium data. I. Isothermal data. *J. Appl. Chem.* 18, 285-291.

- **Hernández, P.; Ortega, J. 1995.** Vapor-liquid equilibria and densities for ethyl ester (ethanoate to butanoate) and alkan-2-ol (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) at 101.32 kPa. *J. Chem. Eng. Data*. 42, 1090-1100.

- **Hiaki, T.; Kurihara, K.; Kojima, K. 1994.** Vapor-liquid equilibria for acetone + chloroform + methanol and constituent binary systems at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data*. 39, 714-719.

- **Higashiuchi, H.; Sakuragi, Y.; Nagatani, M.; Arai, Y. 1992.** Liquid-liquid equilibria for quaternary systems containing methanol; alkane; and aromatic compounds. *J. Chem. Eng. Data*. 37, 227-281.

- **Hill, W. D.; Van Winkle, M. 1952.** Vapor-liquid equilibria in methanol binary system. Methanol-propanol, methanol-butanol, and methanol-pentanol. *Ind. Eng. Chem.* 44, 205-210.

- **Hirata, M.; Ohe, S.; Nagahama, K. 1975.** Computer aided data book of vapor-liquid - equilibria. Tokyo and Amsterdam: Kodansha limited and Elsevier.

- **Hongo, M.; Tsuji, T.; Fukuchi, K.; Aria, Y. 1994.** Vapor-liquid equilibria of methanol + hexane, methanol + heptane, ethanol + hexane, ethanol + heptane, and ethanol + octane at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. 39, 688-691.

- **Hovorka, S.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G.; Dohnal, V. 2002.** Limiting partial molar excess enthalpies of selected organic compounds in water at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. 47, 954-959.

- **Horstmann, S.; Popken, T.; Gmehling, J. 2001.** Phase equilibria and excess properties for binary systems in reactive distillation processes. Part I. Methyl acetate synthesis. *Fluid Phase Equilib.* 180, 221-234.

- **Hu, J.; Tamura, K.; Murakami, S. 1997.** Excess thermodynamic properties of binary mixtures of ethyl acetate with benzene, ethanol, and 2,2,2-trifluoroethan-1-ol at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 134, 239-253.

- **Hwang, I.; Han, K.; Park, S. 2007.** Isothermal binary and ternary VLE for the mixtures of propyl vinyl ether+ ethanol+ isooctane at 323.15 K and V<sup>E</sup> at 293.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. 52, 1118-1122.

- **Hwang, I.; Kim, J.; Park, S.; In, S. 2008.** Liquid-liquid equilibrium for ternary systems of propyl vinyl ether+ C<sub>3</sub> or C<sub>4</sub> alcohols+ water at 298.15 K and excess molar enthalpies for ternary and constituent binary systems of propyl vinyl ether+ ethanol+ isooctane at 303.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. 53, 475-480.

- **Hwang, I.; Park, S.; Lee, J. 2009.** Binary and ternary vapor-liquid equilibrium at 323.15 K

and excess molar volumes at 298.15 K for the mixtures of propyl vinyl ether+ 1-propanol+ toluene. *J. Chem. Eng. Data.* 54, 1041-1045.

## I

- Iglesias, M.; Orge, B.; Marino, G.; Tojo, J. 1999. Vapor-liquid equilibria for the ternary system acetone+ methanol+ water at 101.325 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 44, 661-665.
- Iliuta, M. C.; Thyron, F. C.; Landauer, O. M. 1996. Salt effect on the isobaric vapor-liquid equilibrium of the methyl acetate + methanol system. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 713-717.
- Iliuta, M.C.; Thyron, F. C. 1995. Vapour-liquid equilibria for the acetone-methanol-inorganic salt system. *Fluid Phase Equilib.* 103, 257-284.
- Iliuta, M. C.; Thyron, F. C.; Landauer, O. M. 1996. Effect of calcium chloride on the isobaric vapour-liquid equilibrium of 1-propanol + water. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 402-408.
- Iloukhani, H.; Rezaei-Sameti, M.; Basiri-Parsa, J.; Azizian, S. 2006. Studies of dynamic viscosity and Gibbs energy of activation of binary mixtures of methylcyclohexane with n-alkanes (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) at various temperatures. *J. Mol. Liq.* 126, 117-123.
- Iwakabe, K.; Kosuge, H. 2001. Isobaric vapor-liquid-liquid equilibria with newly developed still. *Fluid Phase Equilib.* 192, 171-186.

## J

- Jakob, A.; John, R.; Rose, C.; Gmehling, J. 1995. Solid-liquid equilibria in binary mixtures of organic compounds. *Fluid Phase Equilib.* 113, 117-126.
- Valderrama, J. O.; Reátegui, A.; Sanga, W. W. 2008. Thermodynamic consistency test of vapor-liquid equilibrium data for mixtures containing ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 8416-8422.
- Johnson, A. I.; Furter, W. F. 1957. Salt effect in vapor-liquid equilibrium. Part I. *Can. J. Techn.* 34, 413-424
- Jones, C. A.; E.M. Schoenborn, E. M.; A.P. Colburn, A. P. 1943. Equilibrium still for miscible liquids. Data on ethylene dichloride-toluene and ethanol-water. *Ind. Eng. Chem.* 35, 666-672.

## K

- Kahl, H.; Wadewitz, T.; Winkelmann, J. 2003. Surface tension and interfacial tension of binary organic liquid mixtures. *J. Chem. Eng. Data.* 48, 1500-1507.
- Kammerer, K.; Lichtenthaler, R. 1998. Excess properties of binary alkanol-ether mixtures and the application of the ERAS model. *Thermochim. Acta.* 310, 61-67.
- Kang, J. W.; Diky, V.; Chirico, R. D.; Magee, J. W.; Muzny, C. D.; Abdulagatov, I.; Kazakov, A. F.; Frenkel, M. 2010. Quality assessment algorithm for vapour-liquid equilibrium data. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 3631-3640.
- Kang, J. W.; Diky, V.; Chirico, R. D.; Magee, J. W.; Muzny, C. D.; Kazakov, A. F.; Kroenlein, K.; Frenkel, M. F. 2014. Algorithmic framework for quality assessment of phase equilibrium data. *J. Chem. Eng. Data.* 59, 2283-2293.



- **Katayama, H. 1999.** Liquid-liquid equilibria of two ternary systems, methanol-cyclohexane including 1,3-dioxolane or 1,4-dioxane in the range of 277.79-308.64 K. *Fluid Phase Equilib.* 164, 83-95.
- **Kato, S. 2010.** Thermodynamic consistency test for the binary constant-temperature VLE data using numerically optimized binary parameters. *Fluid Phase Equilib.* 297, 192-199.
- **Kato, R.; Gmehling, J. 2005a.** Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and c1 data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC. mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(Ol). *J. Chem. Thermodyn.* 37, 603-619.
- **Kato, R.; Gmehling, J. 2005b.** Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria of binary systems containing the ionic liquids [EMIM] [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]. [BMIM] [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]. [MMIM][(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] and oxygenated organic compounds respectively water. *Fluid Phase Equilib.* 231, 38-43.
- **Kato, M.; Konishi, H.; Hirata, M. 1970.** Apparatus for measurement of isobaric dew and bubble points and vapor-liquid equilibria. *J. Chem. Eng. Data.* 15, 501-505.
- **Kato, M.; Konishi, H.; Hirate, M. 1970.** New apparatus for isobaric dew and bubble point method. *J. Chem. Eng. Data.* 15, 435-439.
- **Kato, R.; Krummen, M.; Gmehling, J. 2004.** Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria and excess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib.* 224, 47-54.
- **Kazakov, A.; Muzny, C. D.; Kroenlein, K.; Diky, V.; Chirico, R. D.; Magee, J. W.; Abdulgatov, I. M.; Frenkel, M. 2012.** NIST/TRC SOURCE data archival system: the next generation data model for storage of thermophysical properties. *Int. J. Thermophys.* 33, 22-33.
- **Kharin, S. E.; Perelygin, V.M.; Smirnov, V.S. 1969.** Liquid-vapor phase equilibrium in an ethanol-water-methanol system. *Izv. Vys. Ucheb. Zav.; Khim. Khim. Tekhnol.* 12, 1695-1697.
- **Khimeche, K.; Boumrah, Y.; Benziane, M.; Dahmani, A. 2006.** Solid-liquid equilibria and purity determination for binary n-alkane + naphthalene systems. *Thermochim. Acta.* 444, 166-172.
- **Kijevcanin, M. L.; Puric, I. M.; Radovic, I. R.; Djordjevic, B. D.; Serbanovic, S. P. 2007.** Densities and excess molar volumes of the binary 1-propanol + chloroform and 1-propanol + benzene and ternary 1-propanol + chloroform + benzene mixtures at (288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 2067-2071.
- **Kim, H. D.; Hwang, I. C.; Park, S. J. 2008.** Isothermal vapor-liquid equilibrium at 323.15 K and excess molar volumes and refractive indices at 298.15 K for the ternary system propyl vinyl ether + 1-propanol + benzene and its binary sub-systems. *Fluid Phase Equilib.* 274, 73-79.
- **Klamt, A. 1995.** Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *J. Phys. Chem.* 99, 2224-2235.
- **Klamt, A.; Eckert, F. 2000.** COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilib.* 172, 43-72.
- **Kohoutová, J.; Suska, J.; Nova, J. P.; Pick, J. 1970.** Liquid-vapour equilibrium. XLV. System methanol 2-propanol water. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 35, 3210-3222.
- **Kojima, K.; Moon, H. M.; Ochi, K. 1990.** Thermodynamic consistency test of vapour-liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilib.* 56, 269-284.
- **Kojima, K.; Tochigi, K.; Kurihara, K.; Nakamichi, M. 1991.** Isobaric vapor-liquid equilibria for acetone + chloroform + benzene and the three constituent binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* 36, 343-345.

- **Kojima, K.; Ochi, K.; Nakazawa, Y. 1969.** Relationship between liquid activity coefficient and composition for ternary systems. *Int. Chem. Eng.* 9, 342-347.
- **Kollar-Hunek, K.; Kemeny, S.; Heberger, K.; Angyal, P.; Thury, E. 1986.** Thermodynamic consistency test for binary VLE data. *Fluid Phase Equilib.* 27, 405-425.
- **Kolská, Z.; Dvorakova, D.; Mika, J.; Boublik, T. 2011.** Volumetric behavior of the binary system benzene-cyclohexane and benzene-2,2,4-trimethyl-pentane at temperatures 293.15-323.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 303, 157-161.
- **Komatsu, H.; Suzuki, I.; Ishikawa, T. 1969.** Vapor-liquid equilibrium of binary water-dioxane system at 760, 100 and 50 mmHg. *Kogyo Kagaku Zasshi.* 72, 811-815.
- **Kooner, Z. S.; Phutela, R. C.; Feny, D. V. 1980.** Determination of the equilibrium constants of water-methanol deuterium exchange reactions from vapor pressure measurements. *Aust. J. Chem.* 33, 9-13.
- **Koshelkov, V. A.; Grundinina, T. A.; Pavlenko, T. G. 1971.** Phase equilibrium in ethyl alcohol-propyl alcohol-butyl alcohol-water mixtures. *Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi. Khim. Ekhnol.* 1, 49-52.
- **Ku, H. C.; Tu, C. H. 2005.** Isobaric vapor-liquid equilibria for mixtures of acetone, ethanol, and 2,2,4-trimethylpentane at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 231, 99-108.
- **Kubota, H.; Tanaka, Y.; Makita, T. 1987.** Volumetric behavior of pure alcohols and their water mixtures under high pressure. *Int. J. Thermophys.* 8, 47-70.
- **Kurihara, K.; Egawa, Y.; Ochi, K.; Kojima, K. 2004.** Evaluation of thermodynamic consistency of isobaric and isothermal binary vapor-liquid equilibrium data using the PAI test. *Fluid Phase Equilib.* 219, 75-85.
- **Kurihara, K.; Iguchi, T.; Banaka, T.; Ochi, K.; Kojima, K. 2001.** Measurement and correlation of excess molar enthalpies for the partially miscible systems 2-butanone + water and methanol + hexane. *Fluid Phase Equilib.* 180, 59-69.
- **Kurihara, K.; Iguchi, T.; Ochi, K.; Kojima, K. 1998.** Measurement and correlation of excess molar enthalpies for the 2-butanol+ water and methanol+cyclohexane systems with limited miscibility at 283.15, 288.15 and 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 144, 169-180.
- **Kurihara, K.; Minoura, T.; Takeda, K.; Kojima, K. 1995.** Isothermal vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + water, methanol + water, and ethanol + water. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 679-684.
- **Kurihara, K.; Nakamichi, M.; Kojima, K. 1993.** Isobaric vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + water and the three constituent binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* 38, 446-449.
- **Kurihara, K.; Uchiyama, M.; Kojima, K. 1997.** Isothermal vapor-liquid equilibria for benzene+ cyclohexane+ 1-propanol and for three constituent binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* 42, 149-154.
- **Kwak, H.; Oh, J.; Park, S.; Paek, K. 2007.** Isothermal vapor-liquid equilibrium at 333.15 K and excess volumes and molar refractivity deviation at 298.15 K for the ternary system di-butyl ether (1) + ethanol (2) + toluene (3) and its binary subsystems. *Fluid Phase Equilib.* 262, 161-168.
- **Kwarterski, M.; Rezanova, E. N.; Lichtenthaler, R. N. 2005.** Excess molar volumes and excess molar enthalpies of binary and ternary mixtures of (ethanol or 1-butanol); triethylamine and n-hexane. *Fluid Phase Equilib.* 237, 170-185.

**L**

- Landwehr, J. C.; Yerazunis, S.; Steinhauser, H. H. 1958. Vapor-liquid equilibria of toluene-ethyl alcohol and benzene-ethyl alcohol. *Chem. Eng. Data Series*. 3, 231-234.
- Larkin, J. A. 1975. Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures. I. Excess enthalpy of water+ethanol at 298.15 to 383.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 7, 137-148.
- Lecka, M.; Wichterle, I. 1984. Vapour-liquid equilibrium in the 2-butanone – water system at 101.325 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 18, 245-252.
- Lee, M. J.; Chen, S. L.; Kang, C. H.; Lin, H. M. 2000. Simultaneous chemical and phase equilibria for mixtures of acetic acid, amyl alcohol, amyl acetate, and water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4383-4391.
- Lesteva, T. M.; Ogorodnikov, S. K.; Kazakova, S. V. 1970. Liquid-vapor equilibrium in the trimethylcarbinol-methanol-water system at a pressure of 760 mmHg. *V. Z. Prik. Khim.* 43, 1574-1580.
- Letcher, T.M.; Nevines, J.A. 1994. Excess volumes of (a chlorinated benzene + an alkanol) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 26, 697-702.
- Letcher, T.M.; Nevines, J.A.; Vijayan, R. P.; Radlof, S. E. 1993. Excess enthalpies of (a chlorinated benzene + an alkanol) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 25, 379-383.
- Letcher, T. M.; Spiteri, W. L. 1979. The excess volumes of some mixtures of a cycloalkane and an n-alkane. *J. Chem. Thermodyn.* 11, 435-440.
- Lewis, G. N.; Randall, M. 1961. Thermodynamics. 2<sup>nd</sup> Edition. McGraw-Hill, New York.
- Leydet, P. 1981. Calorimetric determination of partial and integral enthalpies of mixing by continuous injection. Application to the water/n-propanol system at 298° and 303°K. *Thermochim. Acta.* 47, 141-148.
- Li, G.; Hu, Y.; Liu, Y.; Li, G.; Tang, Y.; Wu, L.; Shi, C.; Xu, K. 2013. Isobaric vapor-liquid equilibrium for the ternary system (formaldehyde+ 1; 3-dioxolane+ water) at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2013 58, 2854-2860.
- Li, J.; Lu, B. C. 1959. A note on thermodynamic consistency of ternary vapor-liquid equilibrium data. *Can. J. Chem. Eng.* 37, 117-120.
- Li, W.; Sun, D.; Zhang, T.; Huang, Y.; Zhang, L.; Zhang, Z. 2014. Phase equilibrium study of binary and ternary mixtures of ionic liquids + acetone + methanol. *J. Chem. Eng. Data* 59, 3975-3981.
- Li, X.-X.; Liu, Y.-X.; Wei, X.-H. 2004. Density, viscosity, and surface tension at 293.15 K and liquid-liquid equilibria from 301.15 K to 363.15 K under atmospheric pressure for the binary mixture of diethylene glycol diethyl ether + water. *J. Chem. Eng. Data.* 49, 1043-1045.
- Liebermann, E.; Vojtech, F. 1972. Thermodynamic consistency test method. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11, 280-281.
- Lien, P. J.; Lin, H. M.; Lee, M. J. 2004. Excess molar enthalpies for binary mixtures of ethanol + benzene, + cyclohexane, + propyl acetate and 1-propanol + benzene, + cyclohexane, + heptane at 348.15K. *Fluid Phase Equilib.* 215, 187-193.
- Lladosa, E.; Monton, J. B.; Burguet, M. C.; Munoz, R. 2008. Phase equilibrium for the esterification reaction of acetic acid + butan-1-ol at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 108-115.

- Lladosa, E.; Montón, J. B.; Burguet, M. C.; Baviera, R. 2009. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of diisopropyl ether, 2-propyl alcohol, and n-butyl propionate at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 54, 2991-2995.
- Lladosa, E.; Montón, J. B.; Burguet, M. C.; Martínez, N. F. 2010. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanol and 2-propanol with 2-butanone and butyl propionate at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 798-803.
- Lladosa, E.; Monton, J. B.; Burguet, M. C. 2008. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of diisopropyl ether, 2-propyl alcohol, and 3-methyl-1-butanol. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 1897-1902.
- Lladosa, E.; Montón, J. B.; Burguet, M. C.; Muñoz, R. 2006. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of dipropyl ether, 1-propyl alcohol, and butyl propionate. *J. Chem. Eng. Data.* 51, 2233-2238.
- Lladosa, E.; Montón, J. B.; Burguet, M. R. 2007. Effect of pressure and the capability of 2-methoxyethanol as a solvent in the behaviour of a diisopropyl ether-isopropyl alcohol azeotropic mixture. *Fluid Phase Equilib.* 262, 271-279.
- Lladosa, E.; Monton, J.B.; Burguet, M. C.; Muñoz, R. 2008. Phase equilibrium for the esterification reaction of acetic acid + butano-1-ol at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 108-115.
- Llopis, F. J.; Monton, J. B. 1994a. Isobaric vapor-liquid equilibria of p-xylene + o-xylene and m-xylene + o-xylene systems at 6.66 and 26.66 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 53-55.
- Llopis, F. J.; Monton, J. B. 1994b. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary systems composed of 1,4-dimethylbenzene, 1,3-dimethylbenzene, and 1,2-dimethylbenzene at 6.66 and 26.66 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 643-646.
- Lo, T. C.; Bieber, H. H.; Karr, A. E. 1962. Vapor-liquid equilibrium of n-pentane-acetone. *J. Chem. Eng. Data.* 7, 327-331.
- Lohmann, J.; Gmehling, J. 2001. Solid-liquid equilibria for seven binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* 46, 333-336.
- Loras, S.; Aucejo, A.; Muñoz, R. 1999. Isobaric vapor-liquid equilibrium in the systems methyl 1,1-dimethylethyl ether+ 2-methyl-2-propanol and methyl 1,1-dimethylethyl ether+ 2-methylpentane+ 2-methyl-2-propanol. *J. Chem. Eng. Data.* 44, 1169-1174.
- Loras, S.; Aucejo, A.; Muñoz, R. 1999. Vapor-liquid equilibria in the systems 3-methylpentane+ methyl 1,1-dimethylethyl ether and 3-methylpentane+ methyl 1,1-dimethylpropyl ether at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 156, 185-195.
- Lorenzo, D.; Santos, A.; Romero, A. 2015. Vapor-liquid equilibria of cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one, validated in a packed column distillation. *J. Chem. Eng. Data.* 60, 2818-2826.
- Lozano, L. M.; Montero, E. A.; Martín, M. C.; Villamañan, M. A. 1995. Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing methyl tert-butyl ether (MTBE) and/or substitution hydrocarbons at 298.15 K and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 110, 219-230.
- Lozano, L. M.; Montero, E. A.; Martín, M. C.; Villamañan, M. A. 1997. Isothermal vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing methyl tert-butyl ether (MTBE) and/or substituted hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib.* 133, 155-162.
- Lu, B. C. Y.; Ishikawa, T.; Benson, G. C. 1990. Isothermal vapor-liquid equilibria for n-hexane-methyl methacrylate, methyl n-propyl ketone-acetic acid, n-pentane-methyl acetate, and ethyl acetate-acetic anhydride. *J. Chem. Eng. Data.* 35, 331-334.



- **Lundberg, G. W. 1964.** Thermodynamics of solutions XI. Heats of mixing of hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data.* 9, 193-198.

## M

- **Maczynski, A.; Bok, A.; Oracz, P.; Skrzec, A. 1997.** Vapor-liquid equilibria. Poland, Thermodynamic data center, 1997.
- **Makhatadze G. I.; Privalov, P. L. 1989.** Heat capacity of alcohols in aqueous solutions in the temperature range from 5 to 125°C. *J. Sol. Chem.* 18, 927-936.
- **Mann, R. S.; Shemilt, L. W. 1963.** Vapor-liquid equilibria at atmospheric pressure. I. 1-butanol-toluene system. *J. Chem. Eng. Data.* 8, 189-190.
- **Mann, R. S.; Shemilt, L. W.; Waldichuck, M. 1963.** Vapor-liquid equilibria at atmospheric pressure II. 1-Butanol-benzene system. *J. Chem. Eng. Data.* 8, 502-504.
- **Malesinski, W. 1965.** Azeotropy and other theoretical problems of vapour-liquid equilibrium. Warsaw, Interscience Publisher.
- **Marcilla, A.; Olaya, M. M.; Serrano, M. D. 2007.** Comments on liquid-liquid equilibrium data regression. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 2538-2541.
- **Marcilla, A.; Olaya, M. M.; Serrano, M. D.; Garrido, A. A. 2013.** Pitfalls in the evaluation of the thermodynamic consistency of experimental VLE data sets. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 13198-13208.
- **Marinichev, A. 2004.** On assessment of the thermodynamic consistency of data on liquid-vapor equilibrium. *Russ. J. Appl. Chem.* 77, 891-895.
- **Maripuri, V. O.; Ratcliff, G. A. 1972.** Measurement of isothermal vapour-liquid equilibrium for acetone-n-heptane mixtures using modified Gillespie still. *J. Chem. Eng. Data.* 17, 366-369.
- **Marquardt, D. 1963.** An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM J. Appl. Math.* 11, 431-441.
- **Marrufo, B.; Aucejo, A.; Sanchotello, M.; Loras, S. 2009.** Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary mixtures of 1-hexene+n-hexane and cyclohexane+cyclohexene at 30, 60 and 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 279, 11-16.
- **Marrufo, B.; Rigby, B.; Pla-Franco, J.; Loras, S. 2012.** Solvent effects on vapor-liquid equilibria of the binary system 1-hexene+ n-hexane. *J. Chem. Eng. Data.* 57, 3721-3729.
- **Martin, M. C.; Cocero, M. J.; Mato, F. 1991.** Vapor-liquid equilibrium data at 25°C for six binary systems containing methyl acetate or methanol, with dichloromethane, chloroform, or 1,2-trans-dichloroethylene. *J. Sol. Chem.* 20, 87-95.
- **Martin, M. C.; Cocero, M. J.; Mato, F. 1992.** Vapor-liquid equilibrium data, at 298.15 K, for six binary systems containing methyl acetate or methanol, with acetonitrile, nitromethane or nitroethane. *Fluid Phase Equilib.* 74, 243-252.
- **Martin, M. C.; Cocero, M. J.; Mato, R. B. 1994a.** Vapor-liquid equilibrium data at 298.15 K for binary systems containing methyl acetate or methanol with 2-methoxyethanol or 2-ethoxyethanol. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 535-537.
- **Martin, M. C.; Cocero, M. J.; Mato, F. 1994b.** Salt Effect on the vapor-liquid equilibrium of methyl acetate + methanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 538-540.
- **Martin, M. C.; Mato, R. B. 1995.** Isobaric vapor-liquid equilibrium for methyl acetate + methanol + water at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 326-327.

- **Martínez, N. F.; Lladosa, E.; Burguet, M. C.; Montón, J. B. 2008.** Isobaric vapour-liquid equilibria for binary systems of 2-butanone with ethanol, 1-propanol, and 2-propanol at 20 and 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 270, 62-68.
- **Martínez-Baños, L.; Muñoz, J.; Ortín, S.; Artal, M. 2015.** Vapour-liquid equilibrium at  $T = 308.15$  K for binary systems: Dibromomethane + n-heptane, bromotrichloromethane + n-heptane, bromotrichloromethane + dibromomethane, bromotrichloromethane + bromochloromethane and dibromomethane + bromochloromethane. Experimental data and modelling. *Fluid Phase Equilib.* 395, 1-8.
- **Marzal, P.; Gabaldon, C.; Seco, A.; Monton, J. B. 1995.** Isobaric vapor-liquid equilibria of 1-butanol + N,N-dimethylformamide and 1-pentanol + N,N-dimethyl formamide systems at 50.00 and 100.00 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 589-592.
- **Marzal, P.; Montón, J. B.; Rodrigo, M. A. 1996.** Isobaric vapor-liquid equilibria of the water + 2-propanol system at 30, 60 and 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 608-611.
- **Mato, F. A.; Berro, C. 1991.** Vapor-liquid equilibria and excess volumes for binary systems of methyl tert-butyl ether (MTBE) with trans-1,2-dichloroethylene and acetonitrile. *J. Chem. Eng. Data.* 36, 262-264.
- **Mato, F.; Cabezas, J. L.; Coca, J. 1973.** Isobaric liquid-vapor equilibrium and heat of mixing. Acetonitrile-acetic acid ester systems. *Anal. Quím.* 69, 123-128.
- **Mato, F.; Gonzalez, G. 1985.** Vapor-liquid equilibria of binary mixtures of nitriles and alcohols. I. *Anal. Quím. A: Quím. Fis. Ing. Quím.* 81, 116-120.
- **Mato, F.; Gonzalez, G.; Arroyo, F. J. 1989.** Vapor-liquid equilibria at 760 mm mercury in the binary systems cyclohexene-1,2-dichloroethane and cyclohexane-1,2-dichloroethane. *J. Chem. Eng. Data.* 34, 179-182.
- **Mato, F.; Izquierdo, L. 1977.** Study of the separation of acetonitrile from aqueous mixtures by solvent extraction. *Acta Cien. Comp.* 14, 255-272.
- **McDermott, C.; Ellis, S. R. M. 1965.** A multicomponent consistency test. *Chem. Eng. Sci.* 20, 293-296.
- **McDermott, C.; Ellis, S. R. M. 1965.** Prediction of ternary isothermal vapor-liquid equilibria from total pressure measurements. *Chem. Eng. Sci.* 20, 545-548.
- **McGlashan, M. L.; Williamson, A. G. 1976.** Isothermal liquid-vapor equilibria for system methanol-water. *J. Chem. Eng. Data.* 21, 196-199.
- **Mejía, A.; Segura, H.; Cartes, M. 2008.** Vapor-liquid equilibrium, densities, and interfacial tensions for the system benzene + propan-1-ol. *Phys. Chem. Liq.* 46, 175-190.
- **Mejía, A.; Segura, H.; Cartes, M.; Calvo, C. 2008.** Vapor-liquid equilibria and interfacial tensions for the ternary system acetone+ 2,2'-oxybis [propane]+ cyclohexane and its constituent binary systems. *Fluid Phase Equilib.* 270, 75-86.
- **Mejía, A.; Segura, H.; Cartes, M.; Cifuentes, L.; Flores, M. 2008.** Phase equilibria and interfacial tensions in the systems methyl tert-butyl ether+ acetone+ cyclohexane; methyl tert-butyl ether+ acetone and methyl tert-butyl ether+ cyclohexane. *Fluid Phase Equilib.* 273, 68-77.
- **Mertl, I. 1972.** Liquid-vapour equilibrium. II. Phase equilibria in the ternary system ethyl acetate-ethanol-water. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37, 366-374.
- **Minnick, D. L.; Scurto, A. M. 2014.** Vapor-liquid equilibrium in the production of the ionic liquid, 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide ([HMim][Br]), in acetone. *Fluid Phase Equilib.* 365, 11-19.

- Missopolinou, D.; Tsivintzelis, I.; Panayiotou, C. 2006. Excess enthalpies of binary mixtures of 2-ethoxyethanol with four hydrocarbons at 298.15, 308.15, and 318.15K. An experimental and theoretical study. *Fluid Phase Equilib.* 245, 89-101.
- Moessner, F.; Coto, B.; Pando, C.; Rubio, R.; Renuncio, J. A. R. 1996. Vapor-liquid equilibrium for methanol + 1,1-dimethylpropyl methyl ether at (288.15, 308.15, and 328.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 537-542.
- Montón, J. B. *International DATA Series, Selected Data on Mixtures, Series A: Thermodynamic Properties of Non-Reacting Binary Systems of Organic Substances.* 33, 81-110.
- Montón, J. B.; Llopis, F. J. 1994. Isobaric vapor-liquid equilibria of ethylbenzene + m-xylene and ethylbenzene + o-xylene systems at 6.66 and 26.66 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 50-52.
- Moon, H. M.; Ochi, K.; Kojima, K. 1995. Vapor-liquid equilibria for the ethyl methyl ketone + water system with limited miscibility. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 468-471.
- Morachhevskii, A. G.; Zharov, V. T. 1963. Liquid-vapor equilibrium in the ethyl alcohol-benzene system and the verification of the thermodynamic data. *Z. Prikl. Khim.* 36, 2397-2402.
- Morávková, L.; Linek, J. 2008. Excess molar volumes of (octane + benzene, or toluene, or 1,3-xylene, or 1,3,5-trimethylbenzene) at temperatures between (298.15 and 328.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* 40, 671-676.
- Moreau, A.; Martin, M. C.; Chamorro, C. R.; Segovia, J. J. 2012. Thermodynamic characterization of second generation biofuels: Vapour-liquid equilibria and excess enthalpies of the binary mixtures 1-pentanol and cyclohexane or toluene. *Fluid Phase Equilib.* 317, 127-131.
- Moreau, A.; Segovia, J. J.; Bermejo, M. D.; Martín, M. C. 2015. Characterizing second generation biofuels: Excess enthalpies and vapour-liquid equilibria of the binary mixtures containing 1-pentanol or 2-pentanol and n-hexane. *Fluid Phase Equilib.* 425, 177-182.
- Moreau, A.; Segovia, J. J.; Villamañan, M. A.; Martín, M. C. 2015. Vapour-liquid equilibria of the ternary mixture (1-pentanol + 2,2,4-trimethylpentane + heptane) and the binary mixture (2,2,4-trimethylpentane + heptane) at  $T = 313.15$  K for the characterization of second generation biofuels. *Fluid Phase Equilib.* 405, 101-106.
- Morongiu, B.; Ferino, I.; Monaci, R.; Solinas, V.; Torrazza, S. 1984. Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures. Alkanols + water systems. *J. Mol. Liq.* 28, 229-247.
- Mrazek, R. V.; Van Ness, H. C. 1961. Heats of mixing, alcohol-aromatic binary systems at 25°, 35°, and 45° C. *AIChE J.* 7, 190-195.
- Mun, S.; Lee, H. 1999. Vapor-Liquid equilibria of the water + 1,3-propanediol and water + 1,3-propanediol + lithium bromide systems. *J. Chem. Eng. Data.* 44, 1231-1234.
- Muñoz, R.; Montón, J.; Burguet, M.; de la Torre, J. 2005. Phase equilibria in the ternary system isobutyl alcohol+ isobutyl acetate+ 1-hexanol and the binary systems isobutyl alcohol+ 1-hexanol; isobutyl acetate+ 1-hexanol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 235, 64-71.
- Muñoz, J.; Berro, C.; Otin, S. 1991. *International DATA Series, Selected Data on Mixtures, Series A: Thermodynamic Properties of Non-Reacting Binary Systems of Organic Substances.* 4, 277-284.
- Muñoz, J.; Otin, S.; Valasco, I.; Gutierrez, C.; Kehiaian, H. 1987. Excess enthalpies of 1-iodoalkane + n-alkane mixtures. Measurement and analysis in terms of group contributions (DISQUAC). *Fluid Phase Equilib.* 38, 1-17.
- Muñoz, R.; Monton, J. B.; Burguet, M. C.; de la Torre, J. 2005. Vapor-liquid equilibria in

the ternary system isobutyl alcohol + isobutyl acetate+butyl propionate and the binary systems isobutyl alcohol+butyl propionate, isobutyl acetate+butyl propionate at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 238, 65-71.

- **Murti, P.S.; Van Winkle, M. 1958.** Vapor-liquid equilibria for binary systems of methanol; ethyl alcohol; 1-propanol; and 2-propanol with ethyl acetate and 1-propanol-water. *Ind. Eng. Chem.* 3, 72-81.

## N

- **Nagamachi, M. Y.; Francesconi, A. Z. 2006.** Measurement and correlating of excess molar enthalpy  $H_m^E$  for (1,2-propanediol, or 1,3-propanediol, or 1,4-butanediol + water) at the temperatures (298.15, 323.15, and 343.15) K. *J. Chem. Thermodyn.* 38, 461-466.

- **Nagata, I. 1962.** Isobaric vapor-liquid equilibria for the ternary system chloroform-methanol-ethyl acetate. *J. Chem. Eng. Data.* 7, 367-373.

- **Nagata I. 1963.** Vapor-liquid equilibrium data for the binary systems cyclohexane-2-propanol and 2-propanol-methylcyclohexane. *Mem. Fac. Tech. Kan. Uni.* 3, 1-5.

- **Nagata I. 1965.** Vapor-Liquid equilibrium data. *J. Chem. Eng. Data.* 10, 106-111.

- **Nagata, I. 1984.** Liquid-liquid equilibria for four ternary systems containing methanol and cyclohexane. *Fluid Phase Equilib.* 18, 83-92.

- **Nagata I; Asano H; Fujiwara K. 1977.** Excess enthalpies for systems of 2-propanol-benzene-methylcyclohexane. *Fluid Phase Equilib.* 1, 211-217.

- **Nagata, I.; Ksiazczak, A. 1994.** Excess enthalpies for (ethanol + propanone) and (ethanol + propanone + benzene) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 26, 165-169.

- **Nagata, I.; Tamura, K. 1983.** Excess enthalpies of binary and ternary mixtures of methanol with acetone, chloroform, benzene, and tetrachloromethane. *Fluid Phase Equilib.* 15, 67-79.

- **Nagata, I.; Tamura, K. 1988.** Excess molar enthalpies of (propan-1-ol or propan-2-ol + acetonitrile), (propan-1-ol or propan-2-ol+chlorobenzene), and (propan-1-ol or propan-2-ol + acetonitrile + chlorobenzene) at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 20, 87-93.

- **Nagata, I.; Tamura, K.; Tokuriki, S. 1981.** Excess enthalpies and complex formation of acetonitrile with acetone, chloroform and benzene. *Thermochim. Acta.* 47, 315-331.

- **Nagata, I.; Yamada, T.; Nakagawa, S. 1975.** Excess Gibbs free energies and heats of mixing for binary systems ethyl acetate with methanol, ethanol, 1-propanol and 2-propanol. *J. Chem. Eng. Data.* 20, 271-275.

- **Nakanishi, K.; Nakasato, K.; Toba, R.; Shirai, H. 1967.** Vapor-liquid equilibria of binary systems containing alcohols. Methanol-ethyl acetate and methanol isopropyl ether. *J. Chem. Eng. Data.* 12, 440-442.

- **Nakanishi, K.; Toba, R.; Shirai, H. 1969.** Vapor-liquid equilibria of binary systems containing alcohols, ethanol with nitromethane and diethylamine. *J. Chem. Eng. Jpn.* 42, 4-7.

- **Navarro, P.; Larriba, M.; Garcia, J.; Gonzalez, E.; Rodriguez, F. 2015.** Vapor-liquid equilibria of {n-heptane + toluene + [emim][DCA]} system by headspace gas chromatography. *Fluid Phase Equilib.* 387, 209-216.

- **Nebig, S.; Bolts, R.; Gmehling, J. 2007.** Measurement of vapor-liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies ( $H^E$ ) of binary systems with 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and prediction of these properties and  $\gamma^\infty$  using modified



UNIFAC (Dortmund). *Fluid Phase Equilib.* 258, 168-178.

- **Nebig, S.; Liebert, V.; Gmehling, J. 2009.** Measurement and prediction of activity coefficients at infinite dilution ( $\gamma^\infty$ ). Vapor-liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies ( $h^E$ ) of binary systems with 1. 1-dialkyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide using mod. UNIFAC (Dortmund). *Fluid Phase Equilib.* 277, 61-67.
- **Nielsen, R.; Weber, J. H. 1959.** Vapor-liquid equilibria at subatmospheric pressures. Binary and ternary systems containing ethyl alcohol, benzene, and n-heptane. *J. Chem. Eng. Data.* 4, 145-151.
- **Nikolskaya, A. V. 1946.** The vapor pressure of ternary stratified systems. Aqueous alcohol solutions of potassium carbonate and magnesium sulfate. *Z. Fiz. Khim.* 20, 421-431.
- **Novella, E. C.; Tarraso, J. M. 1952a.** Modified distillation of binary liquid mixtures. I. Experimental technique for the determination of vapor-liquid equilibrium. *Anal. Real Soc. Esp. Fís. Quím.*, 48B, 397-408.
- **Novella, E. C.; Tarraso, J. M. 1952b.** Modified distillation of binary liquid mixtures. II. Salt effect in the vapor-liquid equilibrium of the ethanol-water system. (Ethanol-water saturated with potassium acetate and cupric chloride). *Anal. Real Soc. Esp. Fís. Quím.*, 48B, 441-448.
- **Novella, E. C.; Tarrasó, J. M. 1958.** Destilación modificada de mezclas líquidas binarias. I. Técnica experimental para la determinación del equilibrio vapor-líquido. *Anal. Fís. Quím.* 48, 397-408.

## O

- **Ochi, K.; Lu, B. C. 1977.** Determination and correlation of binary vapor-liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilib.* 1, 185-200.
- **Ochi, K.; Saito, T.; Kojima, K. 1996.** Measurement and correlation of mutual solubilities in 2-butanol + water. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 361-364.
- **Ochi, K.; Tada, M.; Kojima, K. 1990.** Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria up to critical solution temperature. *Fluid Phase Equilib.* 56, 341-359.
- **Ocón, J.; Rebolleda, F. 1958.** Equilibrio líquido-vapor VI. Estudio del sistema binario metanol-agua. *Anal. quím.* 54, 525-530.
- **Ocón, J.; Toboada, C. 1959.** Calores de mezcla III. Sistema metanol-agua a la temperatura de ebullición; deducida esta del equilibrio vapor-líquido. *Anal. Fís. Quím.* 55, 255-262.
- **O'Connell, J. P.; Prausnitz, J. M. 1987.** Empirical correlation of second virial coefficients for vapor-liquid equilibrium calculations. *I. EC. Proc. Des. Dev.* 4, 245-249.
- **Oh, J. H.; Park, S. J. 2005.** Vapor-liquid equilibria for the ternary system of methyl tert-butyl ether + methanol + methylcyclohexane and methyl tert-butyl ether+methanol+n-heptane and constituent binary systems at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 50, 1564-1569.
- **Oh, J.; Han, K.; Park, S. 2006.** Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria at  $T=333.15$  K and excess molar volumes at  $T=298.15$  K for ethanol + dimethyl carbonate (DMC), DMC + 1-propanol, and DMC + 1-butanol. *J. Chem. Eng. Data.* 51, 1852-1855.
- **Oracz, P.; Goral, M.; Wilczek-Vera, G.; Warycha, S. 1995.** Vapour-liquid equilibria. VIII. The ternary system cyclohexane-methanol-acetone at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 112, 291-306.
- **Orchilles, A. V.; Miguel, P. J.; Vercher, E.; Martinez-Andreu, A. 2007.** Isobaric vapor-

- liquid equilibria for methyl acetate + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 915-920.
- **Orchillés, A. V.; Miguel, P. J.; Vercher, E.; Martínez-Andreu, A. 2008.** Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 2426-2431.
  - **Orchillés, A. V.; Miguel, P. J.; Vercher, E.; Martínez-Andreu, A. 2010.** Isobaric vapor-liquid and liquid-liquid equilibria for chloroform + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 1209-1214.
  - **Orchilles, A. V.; Miguel, P. J.; Gonzalez-Alfaro, V.; Vercher, E.; Martínez-Andreu, A. 2011.** Isobaric vapor-liquid equilibria of 1-propanol + water + trifluoromethanesulfonate-based ionic liquid ternary systems at 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 56, 4454-4460.
  - **Orchilles, A. V.; Miguel, P. J.; Vercher, E.; Martinz-Andreu, A. 2007.** Ionic liquids as entrainers in extractive distillation: Isobaric vapor-liquid equilibria for acetone + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 141-147.
  - **Orge, B.; Iglesias, M.; Rodriguez, A.; Canosa, J. M.; Tojo, J. 1997.** Mixing properties of (methanol, ethanol, or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane and n-octane) at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 133, 213-227.
  - **Orge, B.; Rodriguez, A.; Canosa, J. M.; Marino, G.; Iglesias, M.; Tojo, J. 1999.** Variation of densities, refractive indices, and speed of sound with temperature of methanol or ethanol with hexane, heptane, and octane. *J. Chem. Eng. Data.* 44, 1041-1047.
  - **Orge, B.; Rodriguez, A.; Canosa, J. M.; Marino, G.; Iglesias, M.; Tojo, J. 1999.** Variation of densities, refractive indices, and speeds of sound with temperature of methanol or ethanol with hexane, heptane, and octane. *J. Chem. Eng. Data.* 44, 1041-1047.
  - **Ortega, J. 1985.** Excess molar volumes of binary mixtures of butyl formate with normal alcohols at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 30, 465-467.
  - **Ortega, J. 1995a.** *Int. Data Ser.; Sel. Data Mixtures; Ser A* 23, 79-153.
  - **Ortega, J. 1995b.** *Int. Data Ser.; Sel. Data Mixtures; Ser A* 23, 154-183.
  - **Ortega, J. 2005.** *Int. Data Ser.; Sel. Data Mixtures; Ser A* 33, 289-306.
  - **Ortega, J., Alcalde, R. 1992.** Determination and algebraic representation of volumes of mixing at 298.15 K of methyl n-alkanoates (from ethanoate to n-pentadecanoate) with n-pentadecane. *Fluid Phase Equilib.* 71, 49-62.
  - **Ortega, J.; Espiau, F.; Postigo, M. 2003a.** Isobaric vapor-liquid equilibria and excess quantities for binary mixtures of an ethyl ester + tert-butanol and a new approach to vle data processing. *J. Chem. Eng. Data.* 48, 916-924.
  - **Ortega, J.; Espiau, F.; Dieppa, R. 2004.** Measurement and correlation of isobaric vapour-liquid equilibrium data and excess properties of ethyl methanoate with alkanes (hexane to decane). *Fluid Phase Equilib.* 215, 175-186.
  - **Ortega, J.; Espiau, F.; Sabater, G.; Postigo, M. A. 2006.** Correlation and prediction of excess quantities and vapor-liquid equilibria of alkyl esters + tert-butyl alcohol. Experimental data for propyl esteres + tert-butyl alcohol. *J. Chem. Eng. Data.* 51, 730-742.
  - **Ortega, J.; Espiau, F.; Tojo, J.; Canosa, J.; Rodriguez, A. 2003.** Isobaric vapor-liquid equilibria and excess properties for the binary systems of methyl ester + heptane. *J. Chem. Eng. Data.* 48, 1183-1190.
  - **Ortega, J.; Espiau, F.; Vreekamp, R.; Tojo, J. 2007b.** Modeling and experimental

evaluation of thermodynamic properties for binary mixtures of dialkylcarbonate and alkanes using a parametric model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 7353-7366.

- Ortega, J.; Espiau, F.; Wisniak, J. 2010. New parametric model to correlate the Gibbs excess function and other thermodynamic properties of multicomponent systems. Application to binary systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 406-421.

- Ortega, J.; Fernández, L.; Sabater, G. 2015. Solutions of alkyl methanoates and alkanes: simultaneous modeling of phase equilibria and mixing properties. Estimation of behavior by UNIFAC with recalculation of parameters. *Fluid Phase Equilib.* 25, 38-49.

- Ortega, J.; Gonzalez, C.; Peña, J.; Galván, S. 2000. Thermodynamic study on binary mixtures of propyl ethanoate and an alkan-1-ol ( $C_2-C_4$ ). Isobaric vapor-liquid equilibria and excess properties. *Fluid Phase Equilib.* 170, 87-111.

- Ortega, J.; Ocón, J.; Peña, J. A.; de Alfonso, C.; Paz-Andrade, M. I.; Fernández, J. 1987. Vapor-liquid equilibrium of the binary mixtures  $C_nH_{2n+1}OH$  ( $n=2,3,4$ ) + propyl ethanoate and + ethyl propanoate. *Can. J. Chem. Eng.* 65, 982-990.

- Ortega, J.; Peña, J. 1994. Vapor-liquid equilibria of methyl or ethyl acetate with 1-chloropentane or 1-chlorohexane at 101.32 kPa pressure. *J. Chem. Eng. Jpn.* 27, 351-356.

- Ortega, J.; Peña, J.; De Alfonso, C. 1986. Isobaric vapor-liquid equilibria of ethyl acetate + ethanol mixtures at  $760 \pm 0.5$  mmHg. *J. Chem. Eng. Data.* 31, 339-342.

- Ortega, J.; Sabater, G.; Nuez, I.; Quintana, J. J. 2007. Isobaric vapor-liquid equilibrium data and excess properties of binary systems comprised of alkyl methanoates + hexane. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 215-225.

- Ortega, J.; Susial, P. 1990. VLE at 114.66 and 127.99 kPa for the systems methyl acetate + ethanol and methyl acetate + propan-1-ol. Measurements and prediction. *J. Chem. Eng. Jpn.* 23, 621-626.

- Ortega, J.; Susial, P. 1995. Vapor-liquid equilibria of binary mixtures of methyl alkanoates + isomeric butanols. *ELDATA: Int. Elec. J. Phys.-Chem. Data.* 1, 1-11.

- O'Shea, S. J.; Stokes, R. H. 1986. Activity coefficients and excess partial molar enthalpies for (ethanol + hexane) from 283 to 318 K. *J. Chem. Thermodyn.* 18, 691-696.

- Oswal, S. L.; Maisuria, M. M. 2002. Speeds of sound, isentropic compressibilities, and excess molar volumes of cycloalkane, alkanes and aromatic hydrocarbons at 303.15 K. I. Results for cycloalkane + cycloalkanes, and cycloalkane + alkanes. *J. Mol. Liq.* 100, 91-112.

- Oswal, S. L.; Maisuria, M. M.; Gardas, R. L. 2004. Speeds of sound, isentropic compressibilities, and excess molar volumes of cycloalkanes, alkanes and aromatic hydrocarbons at 303.15 K. II. Results for cycloalkanes + aromatic hydrocarbons. *J. Mol. Liq.* 109, 155-166.

- Othmer, D. F.; Benenati, R. F. 1945. Composition of vapors from boiling binary solutions. *Ind. Eng. Chem.* 37, 299-303.

- Othmer, D.; Tobias, P. 1942. Liquid-liquid extraction data tie-line correlation. *Ind. Eng. Chem.* 34, 693-696.

- Ovejero, G.; de Lucas, A.; Moreno, J. M. 1992. Vapor-liquid equilibria at 760 mmHg for the system vinyl acetate-n-decane. *J. Chem. Eng. Data.* 37, 293-295.

- Ovejero, G.; Romero, M.D.; Diez, E.; Lopes, T.; Diaz, I. 2007. Evaluation of (vapor + liquid) equilibria for the binary systems (1-octanol + cyclohexane) and (1-octanol + n-hexane), at low alcohol compositions. *J. Chem. Thermodyn.* 40, 1617-1620.

- Ovejero, G.; Romero, M.D.; Diez, E.; Lopes, T.; Diaz, I. 2007. Isobaric vapor-liquid equilibrium for the binary systems 1-pentanol + cyclohexane and 1-pentanol + n-hexane at low alcohol compositions. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 1984-1987.

## P

- Palmer, D. A.; Smith, B. D. 1972. Thermodynamic excess property measurements for acetonitrile-benzene-n-heptane system at 45°C. *J. Chem. Eng. Data.* 17, 71-76.
- Pang, F. M.; Seng, C. E.; Teng, T. T.; Ibrahim, M. H. 2007. Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 298.15K to 333.15 K. *J. Mol. Liq.* 136, 71-78.
- Paul, R. N. 1976. Study of liquid-vapour equilibrium in improved equilibrium still. *J. Chem. Eng. Data.* 21, 165-169.
- Pavlivcek, J.; Andresova, A.; Bogdanic, G.; Wichterle, I. 2013. Vapour-liquid equilibria in binary and ternary systems composed of 2,3-dimethylbutane, diisopropyl ether, and 3-methyl-2-butanone at 313.15, 323.15 and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 344, 59-64.
- Pavlova, A. A.; Obukhova, L.Y.; Nikolaev, E. S. 1975. *Osnovnoi Organ. Sintez. I. Neptekhim*, 4.
- Peneloux, A.; Deyrieux, E.; Canals, E.; Neau, E. 1976. Likelihood test and estimation of experimental inaccuracies-application to data reduction for liquid-vapor-equilibrium. *J. Chim. Phys.* 73, 706-716.
- Peng, D. Y.; Horikawa, Y.; Wang, Z.; Benson, G. C.; Lu, B. C. Y. 2001. Excess enthalpies of 2,2,4-trimethylpentane + n-alkane binary mixtures at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 46, 237-238.
- Peng, D.; Wang, Z.; Benson, G. C.; Lu, B. C. 2001. Excess enthalpies and (vapour+ liquid) equilibrium for (oxygenated additive+ n-alkane). *J. Chem. Thermodyn.* 33, 83-93.
- Perez, N.; Fernandez, L.; Ortega, J.; Toledo, F. J.; Wisniak, J. 2012. Correlation and prediction of mixing thermodynamic properties of ester-containing systems. Ester + alkane and ester + ester binary systems and the ternary dodecane + ethyl pentanoate + ethyl ethanoate. *J. Chem. Thermodyn.* 54, 41-48.
- Pérez, E.; Ortega, J.; Fernández, L.; Wisniak, J.; Canosa, J. 2016. Contributions to the modeling and behavior of solutions containing ethanoates and hydrocarbons. New experimental data for binaries of butyl ester with alkanes (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>). *Fluid Phase Equilib.* 412, 79-93.
- Pérez, E.; Ortega, J.; Fernandez, L.; Wisniak, J.; Canosa, J. 2016. Contributions to the modeling and behavior of solutions containing ethanoates and hydrocarbons. New experimental data for binaries of butyl ester with alkanes (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>). *Fluid Phase Equilib.* 412, 79-93.
- Pflug, H. D.; Pope, A. E.; Benson, G. C. 1968. Heats of mixing of normal alcohols at 25 deg C. *J. Chem. Eng. Data.* 13, 408-410.
- Phutela, R. C.; Kooner, Z. S.; Fenby, D.V. 1979. Vapor pressure study of deuterium exchange reactions in water-ethanol systems. Equilibrium constant determination. *Aust. J. Chem.* 32, 2353-2359.
- Pineiro, A.; Olvera, A.; Garcia-Miaja, G.; Costas, M. 2001. Excess molar enthalpies of tetrahydrofuran or diisopropyl ether+ 1-alkanols at 298.15 K; using a newly designed flow mixing cell for an isothermal microcalorimeter. *J. Chem. Eng. Data.* 46, 1274-1279.
- Pitzer, K. S.; Curl, R. F. 1957. The Volumetric and thermodynamic properties of fluids. III.



Empirical equation for the second virial coefficient. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2369-2370.

- **Pla-Franco, J.; Lladosa, E.; Loras, S.; Monton, J. B. 2013.** Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 341, 54-60.
- **Pla-Franco, J.; Lladosa, E.; Loras, S.; Monton, J. B. 2015.** Approach to the 1-propanol dehydration using an extractive distillation process with ethylene glycol. *Chem. Eng. Process.* 91, 121-129.
- **Pope, A. E.; Pflug, H. D.; Dacre, B.; Benson, G. C. 1967.** Molar excess enthalpies of binary n-alcohol systems at 25°C. *Can. J. Chem.* 45, 2665-74
- **Prabhu, P. S.; Van Winkle, M. 1963.** Effect of polar components on the relative volatility of the binary system n-hexane-benzene. *J. Chem. Eng. Data.* 8, 210-214.
- **Praustnizt, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomez, E. 1998.** Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 3<sup>rd</sup> edition, Prentice Hall, New Jersey.
- **Prengle, H. W.; Worley, F. L.; Mauk, C. E. 1961.** Thermodynamics of solutions. New equipment for measuring heats of solution data for five systems. *J. Chem. Eng. Data.* 6, 395-399.
- **Protsyuk, T. B.; Metyushev, B. D.; Devyatko, V. I.; Stabnikov, V. N. 1969.** Liquid-vapor equilibrium of an ethanol-water system under atmospheric pressure. *Izv. Vys. Ucheb. Zav.; Khim. Khim. Tekhnol.* 13;129-132.
- **Psutka, S.; Wichterle, I. 2005.** Vapor-liquid equilibria in the binary and ternary systems composed of 2-methylpentane, 3-methyl-2-butanone and 3-methyl-2-butanol. *J. Chem. Eng. Data.* 50, 1338-1342.

## R

- **Radhamma, M.; Liao, W.; Venkatesu, P.; Rao, M. P.; Lee, M.; Lin, H. 2008.** Excess enthalpies of dimethylsulfoxide with substituted benzenes at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 264, 23-28.
- **Radovic, I.R.; Kijevcanin, M. L.; Djordjevic, E. M.; Djordjevic, B. D.; Serbanovic, S. P. 2008.** Influence of chain length and degree of branching of alcohol + chlorobenzene mixtures on determination and modelling of VE by CEOS and CEOS/GE mixing rules. *Fluid Phase Equilib.* 263, 205-213.
- **Rajendran, M.; Renganarayanan, D.; Srinivasan, S. 1991.** Salt effect in phase equilibria and heat of mixing, effect of dissolved inorganic salts on the liquid-liquid equilibria of ethyl acetate+2-propanol+water system and the vapor-liquid equilibria and heat of mixing of its constituent binaries. *Fluid phase Equilib.* 70, 65-106.
- **Ramalho, R. S.; Ruel, M. 1968.** Heats of mixing for binary systems, n-alkanes + n-alcohols and n-alcohols alcohols. *Can. J. Chem. Eng.* 46, 456-461
- **Ramalho, R. S.; Tiller, F. M.; James, W. J.; Bunch, D. W. 1961.** A rapid method for obtaining vapor-liquid equilibrium data. *Ind. Eng. Chem.* 53, 895-899.
- **Rao, K. W.; Raviprasad, A.; Chiranjivi, C. 1977.** Isobaric vapor-liquid equilibrium of binary mixtures of 1-propanol + chlorobenzene and 1-butanol + chlorobenzene. *J. Chem. Eng. Data.* 22, 44-47.
- **Ratcliff, G. A.; Chao, K. C. 1969.** Prediction of thermodynamic properties of polar mixtures by a group solution model. *Can. J. Chem. Eng.* 47, 148-153.

- Redlich, O.; T. Kister, T. 1948. Thermodynamics of nonelectrolyte solutions. *Ind. Eng. Chem.* 40, 341-345.
- Redlich, O.; T. Kister, T. 1948. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.* 40, 345-348.
- Resa, J.; González, C.; Moradillo, B.; Lanz, J. 1998. (Vapour + liquid) equilibria for (methanol + butyl acetate), (vinyl acetate + butyl acetate), (methanol + isobutyl acetate), and (vinyl acetate + isobutyl acetate). *J. Chem. Thermodyn.* 30, 1207-1219.
- Reich, R.; Cartes, M.; Segura, H.; Wisniak, J. 2000. Isobaric vapor-liquid equilibria in the systems ethyl 1,1-dimethylethyl ether+ hexane and+ heptane. *Phys Chem Liq.* 38, 217-232.
- Reich, R.; Cartes, M.; Segura, H.; Wisniak, J. 1999. Phase equilibria in the ternary system hexane+ ethyl 1,1-dimethylethyl ether+heptane. *Fluid Phase Equilib.* 154, 99-108.
- Reichl, A.; Daiminger, U.; Schmidt, A.; Davies, M.; Hoffman, U.; Brinkmeier, C.;
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. 1977. Properties of gases and liquids. 4<sup>th</sup> edition. McGraw Hill, New York.
- Reder, C.; Marquardt, W. 1998. A non-recycle flow still for the experimental determination of vapor-liquid equilibria in reactive systems. *Fluid Phase Equilib.* 153, 113-134.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M. 1968. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 14, 135-144.
- Ridgway, K.; Butler, P. A. 1967. Some physical properties of the ternary system benzene–cyclohexane–n-hexane. *J. Chem. Eng. Data.* 12, 509-515.
- Riccardi, R.; Sanesi, M. 1966. *Gazz. Chim. Ital.* 96, 542-551.
- Rieder, R. M.; Thompson, A. R. 1949. Vapor-liquid equilibria measured by a Gillespie Still. Ethyl alcohol-water system. *Ind. Eng. Chem.* 41, 2905-2908.
- Rios, R.; Ortega, J.; Fernández, L. 2012. Measurements and correlations of the isobaric vapor-liquid equilibria of binary mixtures and excess properties for mixtures containing an alkyl (methyl, ethyl) butanoate with an alkane (heptane, nonane) at 101.32 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 57, 3210-3224.
- Rios, R.; Ortega, J.; Fernández, L.; Nuez, I.; Wisniak, J. 2014. Improvements in the experimentation and the representation of thermodynamic properties (iso-p VLE and  $y^E$ ) of alkyl propanoates + alkanes binaries. *J. Chem. Eng. Data.* 59, 125-142.
- Roach, M.; Van Ness, H. C. 1984. Excess thermodynamic functions for ternary system excess enthalpy and excess entropy for ethanol + chloroform + 1,4-dioxane at 50°C. *J. Chem. Eng. Data.* 29, 181-183.
- Rodriguez, S.; Artigas, H.; Lafuente, C.; Mainar, A. M.; Royo F. M. 2000. Isobaric vapour±liquid equilibrium of binary mixtures of some cyclic ethers with chlorocyclohexane at 40.0 and 101.3 kPa. *Thermochimica Acta.* 362, 153-160.
- Rodriguez-Nunez, E.; Paz-Andrade, M.; Jiménez, E.; Bravo, R. 1985. Thermodynamic properties of (a xylene+ an n-alkanol) II. Excess molar enthalpies at 298.15 K for 1-propanol, 1-butanol, and 1-pentanol. *J. Chem. Thermodyn.* 17, 23-28.
- Rolla, M.; Franzosini, P.; Riccardi, R.; Botelli, L. 1966. *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.* 96, 601-603.
- Romano, E.; Trenzado, J. L.; Gonzalez, E.; Matos, J. S.; Segade, L.; Jimenez, E. 2003. Thermophysical properties of four binary dimethyl carbonate+ 1-alcohol systems at 288.15-313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 211, 219-240.

- **Royo, F. M.; Gutierrez, C. 1985.** Vapor pressure of (n-hexane + an a,w-dichloroalkane). *J. Chem. Thermodyn.* 17, 843-847.
- **Rubio, R. G.; Aracil, J.; Diaz Peña, M.; Renuncio, J. A. R.** Vapor-liquid equilibriums of (methanol + a heptanone) at 323.15 K. *Thermochim. Acta.* 73, 17-23.
- **Rubio, R. G.; Renuncio, J.A.R.; Diaz Peña, M. 1982a.** Vapor-liquid equilibriums for n-tetradecane-benzene mixtures at 25 and 50°C. *J. Sol. Chem.* 11, 823-830.
- **Rubio, R. G.; Renuncio, J.A.R.; Diaz Peña, M. 1982b.** Vapor-liquid equilibrium measurements on benzene + n-decane systems at 298.15 and 323.15 K. *Int. J. Thermophys.* 3, 325-334.
- **Rubio, R. G.; Renuncio, J. A. R.; Diaz Peña, M. 1983.** Vapor-liquid equilibrium of (methanol + a heptanone) at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 15, 779-783.

## S

- **Sabater, G.; Ortega, J. 2010.** Excess properties and isobaric vapor-liquid equilibria for four binary systems of alkyl(methyl to butyl) methanoates with decane. *Fluid Phase Equilib.* 291, 18-31.
- **Sacarescu, L.; Marcu, M.; Luchian, N.; Sacarescu, G. 1995.** Vapour-liquid equilibria for dichlorodimethylsilane + heptane. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 71-73.
- **Sada, E.; Morisue, T. 1975.** Isothermal vapor-liquid equilibrium data of isopropanol-water system. *J. Chem. Eng. Jpn.* 8, 191-195.
- **Safarov, J.; Heydarov, S.; Shahverdiyev, A.; Hassel, E. 2004.** Excess molar volumes, isothermal compressibilities  $k$ , and thermal expansivities  $\alpha$  of  $\{(1-x)\text{H}_2\text{O}+x\text{CH}_3\text{OH}\}$  at  $T = \{298.15 \text{ to } 523.15\}$  K and pressure up to 60 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 36, 541-547.
- **Salinas, R.; Pla-Franco, J.; Lladosa, E.; Monton, J. 2015.** Density, speed of sound, viscosity, and excess properties of binary mixtures formed by ethanol and bis(trifluorosulfonyl)imide-based ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data.* 60, 525-540
- **Samuels, M. R.; Ulrichson, D. L.; Stevenson, F. D. 1972.** Interpretation of overall area tests for thermodynamic consistency: The effect of random error. *AIChE J.* 18, 1004-1009.
- **Sauermann, P.; Holzapfel, K.; Oprzynski, J.; Kohler, F.; Poot, W.; de Loos, T. W. 1995.** The  $p\rho T$  properties of ethanol+hexane. *Fluid Phase Equilib.* 112, 249-272.
- **Sazonov, V. P. 1986.** Liquid-liquid-vapor equilibrium in a nitromethane-isopropyl alcohol-water system. *Z. Prikl. Khim.* 59, 1451-1456.
- **Schnaible, H. W.; Van Ness, H. C.; Smith, J. M. 1957.** Heats of mixing of liquids. *AIChE J.* 3, 147-152.
- **Schreiber, E.; Schuettau, E.; Rant, D.; Schuberth, J. 1971.** Extent to which a metal chloride can influence the behavior of isothermal phase equilibrium in n-propanol. *Z. Phys. Chem.* 247, 23-40.
- **Segovia, J. J.; Martín, M. C.; Chamorro, C. R.; Villamanan, M. A. 1997.** Excess thermodynamic functions for ternary systems containing fuel oxygenates and substitution hydrocarbons. 1. Total-pressure data and  $G^E$  for methyl tert-butyl ether-benzene-cyclohexane at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 133, 163-172.
- **Segovia, J. J.; Martín, M. C.; Chamorro, C. R.; Villamañan, M. A. 1999.** Excess thermodynamic properties of binary and ternary mixtures containing methyl 1;1-dimethyletherl

ether (MTBE); n-heptane; and methanol at  $T=313.15$  K. *J. Chem. Thermodyn.* 31, 1231-1246.

- Segovia, J. J.; Martin, M. C.; Chamorro, C. R.; Villamanan, M. A. 2000. Excess thermodynamic properties of binary and ternary mixtures containing methyl 1,1-dimethylethyl ether (MTBE), n-heptane, and methanol at  $T = 313.15$  K. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 31, 1231-1246.

- Segovia, J. J.; Martin, M. C.; Vega-Maza, D.; Chamorro, C. R.; Villamañan, M. A. 2009. Thermodynamics of biofuels. Excess enthalpies for binary mixtures involving ethyl 1,1-dimethylethyl ether and hydrocarbons at different temperatures using a new flow calorimeter. *J. Chem. Thermodyn.* 41, 759-763.

- Segura, H.; Lam, E.; Reich, R.; Wisniak, J. 2001. Isobaric phase equilibria in the binary systems ethyl 1,1-dimethylethyl ether+ 1-hexene and+ cyclohexene at 94.00 kPa. *Phys Chem Liq.* 39, 43-54.

- Segura, H.; Wisniak, J.; Galindo, G.; Reich, R. 2002. Phase equilibria in the systems 1-hexene+ heptane and 1-hexene+ ethyl 1,1-dimethylethyl ether+ heptane at 94.00 kPa. *Phys Chem Liq.* 40, 67-81.

- Seoane, R. G.; Gonzalez, E. J.; Gonzalez, B. 2012. 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids as solvents in the separation of azeotropic mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* 53, 152-157

- Serbanovic, S. P.; Kijevcanin, M. L.; Radovic, I. R.; Djordjevic, B. D. 2006. Effect of temperature on the excess volumes of some alcohol + aromatic mixtures and modeling by cubic EOS mixing rules. *Fluid Phase Equilib.* 239, 69-82.

- Shen, S.; Wang, Y.; Shi, J.; Benson, G. C.; Lu, B. C. 1992. Excess enthalpies of the systems acetone+ ethyl acetate and cyclohexane+ cyclohexanone. *J. Chem. Eng. Data.* 37, 400-402.

- Shin, S. H.; Jeong, I.-Y.; Jeong, Y.-S.; Park, S.-J. 2014. Solid-liquid equilibria and the physical properties of binary systems of diphenyl carbonate, dimethyl carbonate methyl phenyl carbonate, anisole, methanol and phenol. *Fluid Phase Equilib.* 376, 105-110.

- Sieg, L. 1950. Vapor-liquid equilibria in binary systems of hydrocarbons of various types. *Chem. Ing. Tech.* 22, 322-326.

- Simoiu, L.; Trandafir, I.; Popescu, G. 1998. New thermodynamic consistency test for isobaric vapour-liquid equilibrium data. *J. Therm. Anal. Cal.* 52, 1023-1035.

- Singh, K.C.; Kalra, K. C.; Maken, S.; Gupta, V. 1996. Excess heat mixing of 1-propanol or 2-propanol with benzene, toluene, o-, m-, p-xylenes at 298.15 K. *Thermochim. Acta.* 275, 51-65.

- Singh, K.; Kalra, K.; Maken, S.; Gupta, V. 1996. Excess molar enthalpies of mixing of 1-propanol or 2-propanol with aromatic hydrocarbons at 308.15 K in terms of an association model. *Fluid Phase Equilib.* 119, 175-190.

- Singh, P. P.; Malik, R.; Maken, S.; Acree, W. E.; Tucker, S. A. 1990. Thermochemical investigations of associated solutions. 10. Excess enthalpies and excess volumes of ternary acetone+ bromoform+ n-hexane mixtures. *Thermochim. Acta.* 1990 162, 291-309.

- Smirnova, N. A. 1959. Liquid-vapor equilibrium in the system propyl alcohol-water and propyl alcohol-propyl acetate. *Vest. Lenin. Uni.* 14, 80-93.

- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. 2005. Introduction to chemical engineering thermodynamics, seventh ed., McGraw-Hill, New York.

- Spencer, C.; Danner, R 1972. Improved equation for prediction of saturated liquid density. *J. Chem. Eng. Data.* 17, 236-241



- **Srinivas, N.; Deb, K. 1994.** Multiobjective optimization using nondominated sorting in genetic algorithms. *Evol. Comp.* 2, 221-248.
- **Stephenson, R. M. 1992.** Mutual solubilities, water-ketones, water-ethers, and water-gasoline-alcohols. *J. Chem. Eng. Data.* 37, 80-95.
- **Stephenson, W. K.; Fuchs, R. 1985.** Enthalpies of interaction of aromatic solutes with organic solvents. *Can. J. Chem.* 663, 2529-2534.
- **Stevenson, F. D.; Sater, V.E. 1966.** Local thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium data for binary and multicomponent systems. *AIChE J.* 12, 586-588.
- **Stokes, R.; Adamson, M.; Richards, A. 1979.** Excess enthalpies of 2,2,4-trimethylpentane with several alcohols at low mole fractions of 2,2,4-trimethylpentane. *J. Chem. Thermodyn.* 11, 303-304.
- **Stokes, R.H.; Burfitt, C. 1973.** Enthalpies of dilution and transfer of ethanol in non-polar solvents. *J. Chem. Thermodyn.* 5, 623-631.
- **Stott, P. W.; Williams, A. C.; Barry, B. W. 1998.** Transdermal delivery from eutectic systems: enhanced permeation of a model drug, ibuprofen. *J. Controll. Rel.* 50, 297-308.
- **Sun, R. Y.; Sun, Q. 2004.** Consistency test for VLE data of salt-containing systems at fixed liquid composition. *Fluid Phase Equilib.* 221, 35-40.
- **Susial, P.; Ortega, J.; de Alfonso, C.; Alonso, C. 1989.** Vapor-liquid equilibrium measurement for methyl propanoate-ethanol and methyl propanate-propan-1-ol at 101.32 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 34, 247-250.
- **Svoboda, V.; Hynek, V.; Pick, J. 1968.** Liquid-vapor equilibrium. XXXVIII. Simultaneous determination. *Collec. Czech. Chem. Commun.* 33, 2584-2597.

## T

- **Tamir, A.; Wisniak, J. 1987.** Vapor-liquid equilibria at 760 mm mercury in the ternary system methanol-acetonitrile-propyl bromide. *J Chem Eng Data.* 32, 291-293.
- **Tamura, K.; Kasuga, T.; Nakagawa, T. 2016.** Phase behavior and solid-liquid equilibria of aliphatic and aromatic carboxylic acid mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 420, 24-29.
- **Tamura, K.; Murakami, S.; Fujishiro, R. 1981.** Excess enthalpies of cyclohexanone + aromatic hydrocarbon, methyl cyclohexane + aromatic hydrocarbon and methyl cyclohexane + cyclohexanone at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 13, 47-52.
- **Tomaszkiewicz, I.; Randzio, S. L.; Gierycz, P. 1986.** Excess enthalpy in the methanol-water system at 278.15, 298.15 and 323.15 K under pressures of 0.1, 20 and 39 MPa. II. Experimental results and their analytical presentation. *Thermochim. Acta.* 103, 281-289.
- **Tan, T. C.; Tan, R.; Soon, L. H.; Ong, S. H. P. 2005.** Prediction and experimental verification of the effect of salt on the vapour-liquid equilibrium of ethanol/1-propanol/water mixture. *Fluid Phase Equilib.* 234, 84-93.
- **Tassios, D. 1993** Applied chemical engineering thermodynamics, Springer, Berlin.
- **Torcal, M.; García-Abarrio, S.; Pardo, J. I.; Mainar, A. M.; Urieta, J. S. 2010.**  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$  measurements and isobaric vapor-liquid-equilibria of the 1,3,3-trimethyl-2-oxabicyclo[2,2,2]octane+propan-1-ol mixture: Cubic and statistical associating fluid theory-based equation of state analysis. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 5932-594.
- **Torcal, M.; Langa, E.; Pardo, J. I.; Mainar, A. M.; Urieta, J. S. 2016.** Isobaric VLE of the

mixture {1,8-cineole + ethanol}. EOS analysis and COSMO-RS modeling. *J. Chem. Thermodyn.* 97, 88-92.

- **Trejos, V. M.; López, J. A.; Cardona, C. A. 2010.** Thermodynamic consistency of experimental VLE data for asymmetric binary mixtures at high pressure. *Fluid Phase Equilib.* 293, 1-10.
- **Treybal, R. E.; Weber, L. D.; Daley, J. F. 1946.** The system acetone-water-1,2,2-trichloroethane ternary liquid and binary vapor equilibria. *Ind. Eng. Chem.* 38, 817-821.
- **Tripathi, R. P.; Asselineau, L. 1975.** Isobaric vapor-liquid equilibria in ternary system benzene-n-heptane-acetonitrile from binary *t-x* measurements. *J. Chem. Eng. Data.* 20, 33-40.
- **Tsonopoulos, C.; J. H. Dymond, J. H.; A. M. Szafranski, A. M. 1989.** Second virial coefficients of normal alkanes, linear 1-alkanols, and their binaries. *Pure & Appl. Chem.* 61, 1387-1394.
- **Tu, C.; Wu, Y.; Liu, T. 1997a.** Vapor-liquid equilibria of the ternary system methanol+ acetone+ methyl vinyl ketone at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilib.* 131, 181-188.
- **Tu, C.; Wu, Y.; Liu, T. 1997b.** Isobaric vapor-liquid equilibria of the methanol, methyl acetate and methyl acrylate system at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilib.* 135, 97-108.
- **Tusel-Langer, E.; Garcia, J. M.; Villamañan, M. A.; Lichtenthaler, R. N. 1991.** Excess enthalpies of mixtures containing n-heptane, methanol and methyl tert-butyl ether. *J. Sol. Chem.* 20, 153-163.

## U

- **Uchida, S.; Kato, H. 1934.** Studies on distillation. The properties of methanol-water. *J. Soc. Chem. Ind. Jpn.* 37, 527-530.
- **Udovenko, V. V.; Fatkulina, L. G. 1952.** Vapor pressure of three-component systems. II. The system ethyl alcohol-1,2-dichloroethane-water. *Z. Fiz. Khim.* 26, 1438-1447.
- **Udovenko, V. V.; Mazanko, T. F. 1972.** *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 15, 1654.
- **Udovenko, V. V.; Mazanko, T. F.; Plyngau, V. Y. 1973.** Liquid-vapor equilibrium in isopropyl alcohol-water and isopropyl alcohol-benzene systems. *Izv. Vys. Ucheb. Zav.; Khim. Khim. Tekhnol.* 16, 686-688.
- **Ulrichson, D.L.; Stevenson, F.D. 1972.** Effects of experimental errors on thermodynamic consistency and on representation of vapor-liquid equilibrium data. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 11, 287-293.

## V

- **Van Ness, H.C. 1959.** Precise testing of binary vapour-liquid equilibrium data by Gibbs-Duhem equation. *Chem. Eng. Sci.* 11, 118-124.
- **Van Ness, H. C. 1995.** Thermodynamics in the treatment of vapour/liquid equilibrium (VLE) data. *Pure Appl. Chem.* 67, 859-872.
- **Van Ness, H. C. 1995.** Thermodynamics in the treatment of (vapour + liquid) equilibria, *J. Chem. Thermodyn.* 27, 113-114.

- **Van Ness, H. C.; Byer, S. M.; Gibbs, R. E. 1973.** Vapor-liquid equilibrium: part 1. An appraisal of data reduction methods. *AIChE J.* 19, 238-244.
- **Van Zandijcke, F.; Verhoeve, L. 1974.** The vapour-liquid equilibrium of ternary systems with limited miscibility at atmospheric pressure. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 24, 709-729.
- **Velasco, E.; Cocero, M. J.; Mato, F. 1990.** Salt effect on vapor-liquid equilibrium of methyl tert-butyl ether + methanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 35, 21-23.
- **Velasco, I. 1987.** *Int. DATA Ser., Selec. Data Mix., Series A.* 4, 254-261.
- **Vercher, E.; Munoz, R.; Martinez-Andreu, A. 1991.** Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the ethanol-water-potassium acetate and ethanol-water-(potassium acetate/sodium acetate) systems. *J. Chem. Eng. Data.* 36, 274-277.
- **Vercher, E.; Rojo, F. J.; Martinez-Andreu, A. 1999.** Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol+water+calcium nitrate. *J. Chem. Eng. Data.* 44, 1216-1221.
- **Verevkin, S. P.; Safarov, J.; Bich, E.; Hassel, E.; Heintz, A. 2005.** Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids vapor pressures and activity coefficients of n-alcohols and benzene in binary mixtures with 1-methyl-3-butyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) imide. *Fluid Phase Equilib.* 236, 222-228.
- **Verhoeve, L.; de Schepper H. 1973.** The vapour-liquid equilibria of the binary, ternary and quaternary systems formed by acetone, methanol, propan-2-ol, and water. *J. appl. Chem. Biotechnol.* 23, 607-619.
- **Villamañan, M.; Casanova, C.; Roux, A.; Grolier, J. 1982.** Calorimetric investigation of the interactions between oxygen and hydroxyl groups in (alcohol+ ether) at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 14, 251-258.
- **Villamañan, M. A.; Scrzecz, A. 2004.** *Int. DATA Ser., Sel. Data Mix., Ser. A.* 32, 156-193.
- **Vrevskii, M. 1912.** Ober Zusammensetzung und Spannung des Dampfes binärer Flüssigkeitsgemische. *Z. Phys. Chem.* 81, 1-27.
- **Vriens, G. N.; Medcalf, E. C. 1953.** Correlation of ternary liquid-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem.* 45, 1098-1104.

## W

- **Wang, J.; Bao, Z. 2013.** Investigation on vapor-liquid equilibrium for 2-propanol+ 1-butanol+ 1-pentanol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 341, 30-34.
- **Wang, Z.; Benson, G. C.; Lu, B. C. Y. 2002.** Excess enthalpies of the ternary mixtures, {tetrahydrofuran + (2,2,4-trimethylpentane or heptane) + methylcyclohexane} at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 43, 2073-2082.
- **Wang, Z.; Benson, G. C.; Lu, B.C. 2004.** Excess enthalpies of binary mixtures of 1-hexene with some n-alkanes at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 49, 311-312.
- **Wang, Z.; Benson, G. C.; Lu, B. C. 2004.** Excess molar enthalpies of binary mixtures of 1-hexene with some cyclic and aromatic hydrocarbons at 298.15 K. *Thermochim. Acta.* 414, 31-33.
- **Wang, T.-C.; Chan, C.-Y. 2014.** Solid-liquid equilibria for six binary mixtures of nonanedioic acids, decanedioic acid, 3-methylheptanedioic acid, 2,2-dimethyl butane dioic acid, and 2,3-dimethylbutanedioic acid. *J. Chem. Eng. Data.* 59, 3814-3819.
- **Wang, C.; Chen, H.; Tu, C. 2005.** Densities; viscosities; and refractive indices for bina ry

and ternary mixtures of ethanol, 2-methylpropan-2-ol, and 2,2,4-trimethyl pentane. *J. Chem. Eng. Data.* 50, 1687-1693.

- Wang, Z.; Horikawa, Y.; Benson, G. C.; Lu, B. C. 2001. Excess enthalpies of the ternary mixtures, diisopropyl ether+n-octane+ (n-heptane or n-dodecane) at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 181, 215-224.

- Wang, Q.; Zeng, H.; Song, H.; Liu, Q.; Yao, S. 2010. Vapor- liquid equilibria for the ternary system acetonitrile+ 1-propanol+ dimethyl sulfoxide and the corresponding binary systems at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 5271-5275.

- Wei, S.; Zhang, J.; Dong, L.; Tan, S.; Wang, P.; Fu, X.; Qi, Y. 2010. Isobaric vapor-liquid equilibria for water + n-propanol + n-butanol ternary system at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilib.* 297, 72-76.

- Wilhelm, E.; Inglese, A.; Grolier, J. P. E. 1991. Excess enthalpies of binary mixtures containing either methylcyclopentane or methylcyclohexane. *Thermochim. Acta.* 187, 113-120.

- Wilson, G. M. 1964. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 127-130.

- Wilson, A.; Simons E. L. 1952. Vapor-liquid equilibria 2-propanol-water system. *Ind. Eng. Chem.* 44, 2214-2219.

- Wisniak, J. 1993. Isobaric vapor-liquid equilibria in the ternary system acetonitrile+ methyl acetate+ propyl bromide. *J Chem Eng Data.* 38, 296-298.

- Wisniak, J. 1993. A new test for the thermodynamic consistency of vapour-liquid Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1531-1533.

- Wisniak, J. 1994. The Herington test for thermodynamic consistency. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 177-180.

- Wisniak, J. 2010. Comment on “Quality assessment algorithm for vapour-liquid equilibrium data” (J.W. Kang, V. Diky, R.D. Chirico, J.W. Magee, C.D. Muzny, I. Abdulagatov, A.F. Kazakov, M.J. Frenkel, *J. Chem. Eng. Data.* 55, 3631–3640), *J. Chem. Eng. Data.* 55, 5394.

- Wisniak, Apelblat, A.; Segura, H. 1997. An assessment of thermodynamic consistency tests for vapour-liquid equilibrium data. *Phys. Chem. Liq.* 36, 1-58.

- Wisniak, J.; Ortega, J.; L. Fernández, L. 2016. A fresh look at the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibria data. *J. Chem. Thermodynamics.* 105, 355-365.

- Wisniak, J.; Embon, G.; Shafir, R.; Segura, H.; Reich, R. 1997. Isobaric vapor-liquid equilibria in the systems methyl 1,1-dimethylethyl ether + octane and heptane + octane. *J. Chem. Eng. Data.* 42, 1191-1194.

- Wisniak, J.; Fishman, E.; Shaulitch, R.; Reich, R.; Segura, H. 1998. Phase Equilibria in the ternary System methyl 1,1-dimethylethyl ether+ hexane+ octane. *J. Chem. Eng. Data.* 43, 307-311.

- Wisniak, J.; Magen, E.; Shachar, M.; Zeroni, I.; Reich, R.; Segura, H. 1997. Isobaric vapor-liquid equilibria in the systems methyl 1,1-dimethylethyl ether + hexane and + heptane. *J. Chem. Eng. Data.* 42, 243-247.

- Wisniak, J.; Magen, E.; Shachar, M.; Zeroni, I.; Reich, R.; Segura, H. 1997. Phase equilibria in the systems hexane + heptane and methyl 1,1-dimethylethyl ether + hexane + heptane. *J. Chem. Eng. Data.* 42, 458-462.

- Wisniak, J.; Segura, H. 2008. Comment on “Experimental vapour-liquid equilibrium data for binary mixtures of cyclic ethers with 1-ethylethylbenzene”. [B.K. Gill, V.K. Rattan, S.



Kapoor. *J. Chem. Eng. Data* 53, 2041–2043]. *J. Chem. Eng. Data*. 54 1165–1167.

- **Wisniak, J.; Tamir, A. 1976.** Ternary vapour-liquid equilibrium in the system methyl ethyl ketone-diethyl ketone-methyl isobutyl ketone. *J. Chem. Eng. Data*. 21, 470-473.
- **Wisniak, J.; Tamir, A. 1977.** Vapour-liquid equilibria in the ternary systems water-formic acid-acetic acid and water-acetic acid-propionic acid, *J. Chem. Eng. Data*. 22, 253–260.
- **Wisniak, J.; Tamir, A. 1987.** Vapor-liquid equilibria in the ternary systems water-formic acid-acetic acid and water-acetic acid-propionic acid. *J. Chem. Eng. Data*. 32, 291-293.
- **Woycicki, W. 1975.** Excess enthalpies of binary mixtures containing unsaturated aliphatic hydrocarbons 1. n-Alkene+ n-alkane. *J. Chem. Thermodyn.* 1975 7, 77-81.
- **Wu, C.-T.; Marsh, K. N.; Deev, A. V.; Boxall, J. A. 2003.** Liquid-liquid equilibria of room-temperature ionic liquids and butan-1-ol. *J. Chem. Eng. Data*. 48, 486-491.
- **Wu, H. S.; Hagewiesche, D.; Sandler, S.I. 1988.** Vapor-liquid equilibria of 2-propanol+ water+N,N-dimethyl formamide. *Fluid Phase Equilib.* 43, 77-89.

## Y

- **Yamamoto, H.; Terano, T.; Nishi, Y.; Tokunaga, J. 1995.** Vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + calcium chloride; +ammonium iodide; and +sodium iodide at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. 40, 472-477.
- **Yao, H.; Zhang, S.; Wang, J.; Zhou, Q.; Dong, H.; Zhang, X. 2012.** Densities and viscosities of the binary mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with n-methyl-2-pyrrolidone or ethanol at  $T = (293.15 \text{ to } 323.15) \text{ K}$ . *J. Chem. Eng. Data*. 57, 875-881
- **Yuan, K. S.; Ho, J. C. Keshpande, A. K.; Lu, B. C. Y. 1963.** Vapor-liquid equilibria. *J. Chem. Eng. Data*. 8, 549-559.
- **Yuan, L.; Wang, L.; Bai, P. 2013.** Isobaric vapor-liquid equilibrium of binary and ternary systems with 2-ethoxyethanol+ ethylbenzene+dimethyl sulfoxide. *J. Chem. Eng. Data*. 58, 3216-3221.

## Z

- **Zahran, F.; Pando, C.; Cabanas, A.; Renuncio, J. A. R. 2011.** Measurements and modeling of high-pressure excess molar enthalpies and isothermal vapor-liquid equilibria of the carbon dioxide + N,N-dimethylformamide system. *J. Sup. Fluid.* 55, 566-572.
- **Zarei, H. A. 2006.** Excess molar enthalpies of 1,2-propanediol+ alkan-1-ols ( $C_1$ - $C_6$ ) and their correlations at 298.15 K and ambient pressure (81.5 kPa). *J. Chem. Eng. Data*. 51, 1597-1601.
- **Zarei, H. A.; Shahvarpour, S. 2008.** Volumetric properties of binary and ternary liquid mixtures of 1-propanol(1) + 2-propanol(2) + water(3) at different temperatures and ambient pressure (81.5kPa). *J. Chem. Eng. Data*. 53, 1660-1668.
- **Zhao, S.; Bai, P.; Sun, C. 2014.** Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary and ternary systems with toluene, 2-methoxyethanol and dimethyl sulfoxide at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 375, 37-44.
- **Zhao, J.; Yan, S.; Zhao, Z. 2011.** Measurement and correlation of mixing heat and specific heat capacity for binary solution: 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate

+H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/CH<sub>3</sub>OH. *Comp. App. Chem.* 28, 1167-1170.

- **Zhang, L.; Xu, D.; Gao, J.; Zhao, L.; Zhang, Z.; Li, C. 2016.** Measurement and correlations of density, viscosity, and vapour-liquid equilibrium for fluoro alcohols. *J. Chem. Thermodyn.* 102, 155-163.

- **Zhu, S.; Shen, S.; Benson, G. C.; Lu, B. 1994.** Excess molar enthalpies of methyl tert-butyl ether+(cyclohexane or 2; 3-dimethylbutane)+ n-decane ternary mixtures at 298.15 K. *Thermochim. Acta.* 235, 161-169.



**ANEXO A**

**LA APLICACIÓN DEL MÉTODO DE  
CONSISTENCIA PROPUESTO A LAS  
APORTACIONES DE ELV DE LOS  
CENTROS DE INVESTIGACIÓN  
ESPAÑOLES**

*“Vivimos en un país en que el talento científico se desconoce a sí mismo”*

**Santiago Ramón y Cajal**





### **A.1. Valoración de la aportación de los Centros de investigación españoles a la investigación en equilibrio entre fases**

Este anexo es el primero de los dos que se recoge en esta Memoria sobre la investigación planteada, y está dedicado a las aplicaciones del test de consistencia propuesto. El capítulo empieza con un breve comentario sobre la investigación realizada en España en la temática del equilibrio de fases, de gran valor para la comunidad científica. *El objetivo fundamental de este Anexo es dar a conocer la aplicación de los test de consistencia termodinámica a situaciones diferentes de equilibrios de fases.* Concretamente, se trata de utilizar ejemplos reales, realizados y publicados por diferentes grupos de Universidades españolas, con el fin de dar a conocer el nuevo método aplicado a los trabajos realizados durante años, y que ve la luz en esta Memoria con la que los autores (directores y doctorando) pretenden avalar la capacidad del candidato para conseguir el título de Doctor en Ingeniería Química. El nuevo método, desarrollado exhaustivamente en el *artículo 6*, fue enviado a *AIChE J* hace más de 7 meses, supone una resolución “más rigurosa” de la ecuación de Gibbs-Duhem con dos alternativas para validar la calidad de datos experimentales, la *forma-integral* y la *forma-diferencial*. El método utiliza la modelización de las cantidades que caracterizan los equilibrios, que resulta ser un complemento fundamental en la utilización de la metodología diseñada.

La presentación de los resultados se realiza de forma gráfica para cada uno de los casos considerados, valorando la capacidad del nuevo método en comparación con otros, reconocidos desde hace años en el campo de la termodinámica del equilibrio, como el de **Fredenslund y col. (1977)**, directo de **Van Ness (1995)**, **Wisniak (1993)** y **Kojima (1990)**. Se realizan algunos comentarios sobre la calidad de los datos en función de las variables que se definen para el nuevo método.

#### ***A.1.1. Análisis de la investigación realizada en España sobre equilibrios líquido-vapor***

La temática que se aborda es amplia y difícilmente puede darse una respuesta que satisfaga completamente algunas dudas que puedan plantearse. El mero hecho de tratar de contabilizar el volumen total de datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) publicado por personal de Organismos de investigación españoles supone una labor ardua. No obstante, hoy en día se dispone de suficientes herramientas, especialmente

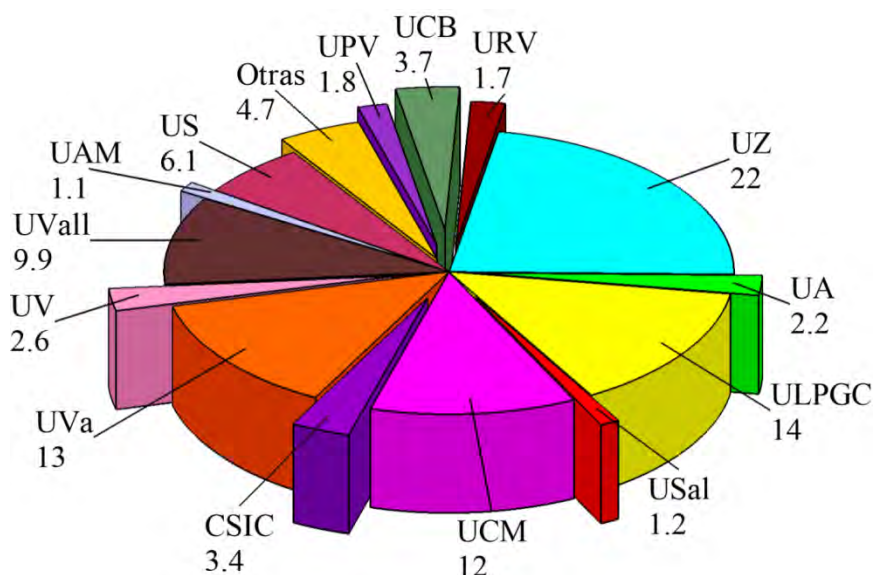
bases de datos, que permiten conformar un análisis con cierto rigor científico. Este estudio, se desarrolla como complemento de esta Memoria de Tesis Doctoral y tiene un carácter múltiple, pues es necesario combinar aspectos históricos con elementos relacionados con la Termodinámica, la Estadística, la Ingeniería Química, y otros.

En una primera aproximación se trata de presentar una visión general de la labor realizada en España en el área de esta investigación, entendiendo que todas las conclusiones que se deduzcan están condicionadas por los medios empleados y la temporalidad del muestreo realizado. Para contabilizar las referencias producidas en España, se ha utilizado la herramienta SciFinder®, ya que, bajo nuestro punto de vista, cuenta con una de las bases de datos más actualizada y mejor organizada. Los resultados que se comentan a continuación están supeditados a la información de dicha base de datos, por lo que, de emplear otra, como Scopus® o Google Scholar®, los resultados podrían ser algo diferentes. No obstante, algunas comprobaciones realizadas por los autores sugieren que los cambios no son significativos y que, en la mayoría de los casos, el número de referencias proporcionadas por SciFinder® es superior a las de otras bases de datos. Además, la base elegida presenta la ventaja de ser específica para las áreas relacionadas con las ciencias químicas.

La búsqueda llevada a cabo para fundamentar este estudio terminó el 5 de Agosto de 2016, no teniéndose en cuenta trabajos aceptados o publicados con posterioridad a esa fecha. Los términos utilizados para búsqueda fueron “vapor, liquid, equilibria, spain”. Como resultado, y tras la eliminación de duplicidades, se obtuvo un total de 1848 referencias. Esta cifra no es nada despreciable si la comparamos con países como Estados Unidos (5166 referencias), China (3199 referencias), o Alemania (1574 referencias), constituyendo el 6% del total de trabajos publicados en esta área a nivel mundial. La primera publicación española en esta área procede (según los resultados que se manejan) de 1952, aproximadamente medio siglo después de las primeras publicaciones sobre esta temática.

La distribución de las publicaciones entre los diferentes Organismos de investigación (Universidades y Consejo Superior de Investigaciones Científicas) es desigual. Aunque se encuentran contribuciones procedentes de casi todas las Comunidades españolas, el número de artículos se acumula en Organismos que disponen de Facultades de Química con la antigua intensificación de Química-Técnica,

actualmente de Ingeniería Química. La **Figura A.1** muestra la distribución porcentual del número total de publicaciones realizadas por personal de diferentes Organismos de investigación españoles.



**Figura A.1.** Porcentajes del total de artículos sobre ELV publicados por investigadores de diferentes Organismos de investigación españoles. UZ, Universidad de Zaragoza; UA, Universidad de Alicante; ULPGC, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria; USal, Universidad de Salamanca; UCM, Universidad de Complutense de Madrid; CSIC, Consejo Superior de Investigaciones Científicas; UVa, Universidad de Valencia; UV, Universidad de Vigo; UVall, Universidad de Valladolid; UAM, Universidad Autónoma de Madrid; US, Universidad de Santiago; UPV, Universidad del País Vasco; UB, Universidad de Burgos; URV, Universidad Rovira i Virgili; Otras (U. Oviedo, U. Sevilla, U. Extremadura,...)

La Universidad de Zaragoza (22%) es el Organismo de investigación con mayor número de publicaciones, seguido por la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (14%), Complutense de Madrid (12%), Valencia (13%) y Valladolid (10%). Estas cinco Universidades acumulan más del 70% del total de las publicaciones en el terreno del ELV, con porcentajes bastante similares entre las cuatro últimas. Sin embargo, otras Universidades, como la de Santiago, a pesar de presentar porcentajes algo inferiores, destaca en el desarrollo de la temática. Algunos de los primeros trabajos españoles sobre ELV proceden de grupos de la Universidad de Santiago, si bien el más antiguo recogido en este estudio es de la Universidad de Valencia.

Las tendencias de publicación por parte de los grupos, en cuanto a revistas, han variado de forma significativa desde los primeros años hasta ahora. Las primeras publicaciones, y casi hasta la década de los ochenta, los trabajos realizados están

recogidos en revistas españolas, principalmente en *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, posteriormente *Anales de Química*. Destacar también aquí las contribuciones en el *Acta Científica Compostelana*. A partir de los años ochenta se generaliza la publicación en revistas internacionales, siguiendo la misma tendencia que en otras áreas de la ciencia, desapareciendo casi por completo las publicaciones en revistas nacionales. Las revistas más utilizadas para recoger los trabajos realizados en la universidades españolas son el *Journal of Chemical and Engineering Data* (253 publicaciones), el *Fluid Phase Equilibria* (206 publicaciones) y, en menor medida el *Journal of Chemical Thermodynamics* (54). Resulta relevante además, la cantidad de aportaciones realizadas al *International Data Series* (748 sistemas).

La variedad de los sistemas estudiados por los diferentes grupos es amplia y merecen algún comentario: La mayor parte de los trabajos tratan, o tienen relación con alcoholes, prueba de ello es que los cuatro primeros alcoholes de la serie son los compuestos más citados (etanol, 235; 1-butanol, 183; metanol, 179; 1-propanol, 149). Los siguientes compuestos más trabajados son el benceno (129), ciclohexano (129), heptano (129) y hexano (121). No obstante, los artículos recogen estudios con todo tipo de compuestos: ésteres, éteres, nitrilos, aminas, amidas... En los últimos años, la mayor parte de los centros de investigación ha incluido alguna línea de trabajo relacionada con los equilibrios de soluciones de compuestos orgánicos con líquidos iónicos.

No resulta fácil cuantificar la calidad de los datos experimentales recogidos en todos los estudios encontrados, ya que, para ser rigurosos, sería conveniente comentar, al menos brevemente, cada uno de los sistemas por separado. Dado lo inabarcable de esa labor, el texto recogido en este capítulo, Anexo A de la Memoria, se limita a un análisis más exhaustivo, pero únicamente de entre 10 y 40 sistemas para cada uno de los centros. El momento de comentar que los sistemas se han elegido arbitrariamente, tratando de cubrir todo el espacio de tiempo en el que cada Organismo ha estado publicando en el campo de equilibrio de fases, y la mayor variedad de tipos de sistemas (en cuanto a las sustancias empleadas). Evidentemente, las conclusiones que se presentan aquí están condicionadas al muestreo elegido. La separación realizada, por Organismos de investigación, tiene por objetivo principal hacer un análisis más detallado de los datos, se aprovecha para comentar, de forma breve, aspectos de los grupos implicados que, en muchas ocasiones, han influido en los resultados obtenidos.



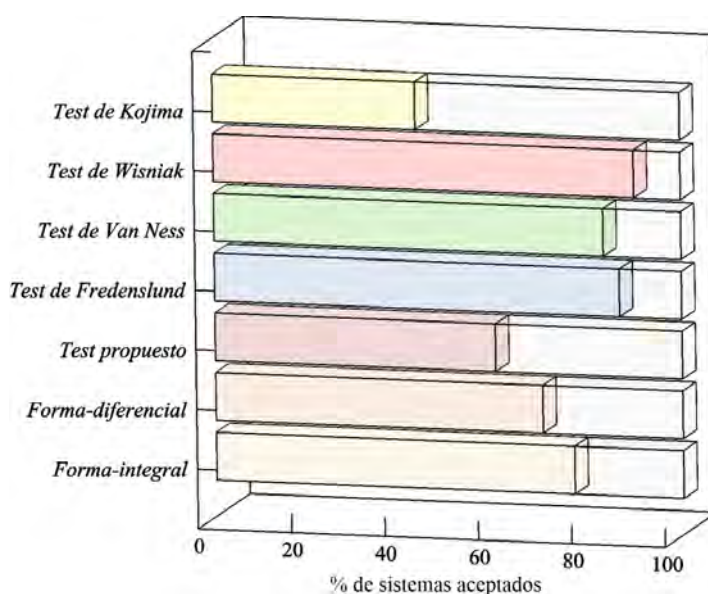
## A.2. Equilibrios líquido-vapor realizados por investigadores de la Universidad Complutense de Madrid (UCM)

La primera publicación encontrada para los investigadores de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) procede de 1978, **Díaz Peña y col. (1978a)**, con un estudio del ELV iso- $T=323,15$  K de varias soluciones de cetonas con tolueno. Otra publicación, **Díaz Peña y col. (1978b)**, continúa este análisis. Dos años después se encuentra un artículo con soluciones de metilciclohexano y aromáticos halogenados (clorobenceno y fluorobenceno) y sulfurados (tiofeno), **Díaz Peña y col. (1980)**. **Díaz Peña y col. (1981)** presentan datos de ELV del benceno con los mismos compuestos que en el anterior, ambos artículos son a  $T=348,15$  K. En **Rubio y col. (1982a)** se analiza el ELV de tetradecano+benceno a  $T=298,15$  y  $323,15$  K. El siguiente trabajo de este colectivo mantiene una línea similar, soluciones de alcanos con benceno, **Rubio y col. (1982b)**. En los dos años posteriores (1983-1984) el colectivo explora otra línea de trabajo, centrada en soluciones de cetonas (propanona, butanona y heptanona) con metanol y ciclohexano. **Aguado y col. (1996a)** presentan datos de 1-octeno con acrilato de 2-butilo medidos a 6,67 kPa. En el mismo año, los mismos autores realizan otra publicación, **Aguado y col. (1996b)**, en la que se analizan dos soluciones relacionadas con las anteriores: 1-octeno+ácido propanoico y acrilato de 2-butilo+ácido propanoico, también a 6,67 kPa. En 2007, **Ovejero y col. (2007)** publican un análisis de los ELV iso- $p$  (101,3 kPa) 1-pentanol en hexano y ciclohexano, pero solo a composiciones muy bajas del alcohol. Un año después, **Ovejero y col. (2008)**, dan resultados de ELV pero usando 1-octanol. No se han encontrado más trabajos de ELV de este colectivo hasta 2012, **Camacho y col. (2012)**, en el que se publicaron datos isobáricos, también a 101,3 kPa, para dos mezclas de alcoholes con etanoato de vinilo. El grupo de Química-Física de la UCM, realiza varias publicaciones de iso- $T$  ELV, de las que extraemos una de **Compostizo y col. (2009)**, con disoluciones de etanol y acetonitrilo.

La primera publicación de sistemas que incluyen líquidos iónicos es de **Navarro y col. (2015)**, iniciando una serie de trabajos que contienen datos de ELV de diferentes soluciones de hidrocarburos en líquidos iónicos. Otro posterior en la misma línea es el de **Gonzalez y col. (2016)**. **Lorenzo y col. (2015)** publican un trabajo sobre el ELV de la ciclohexenona con ciclohexanona y ciclohexanol, medidos por destilación isobárica a  $p=101,32$  kPa.

### A.2.1. Análisis crítico de la consistencia termodinámica de los datos publicados por investigadores de la Universidad Complutense de Madrid

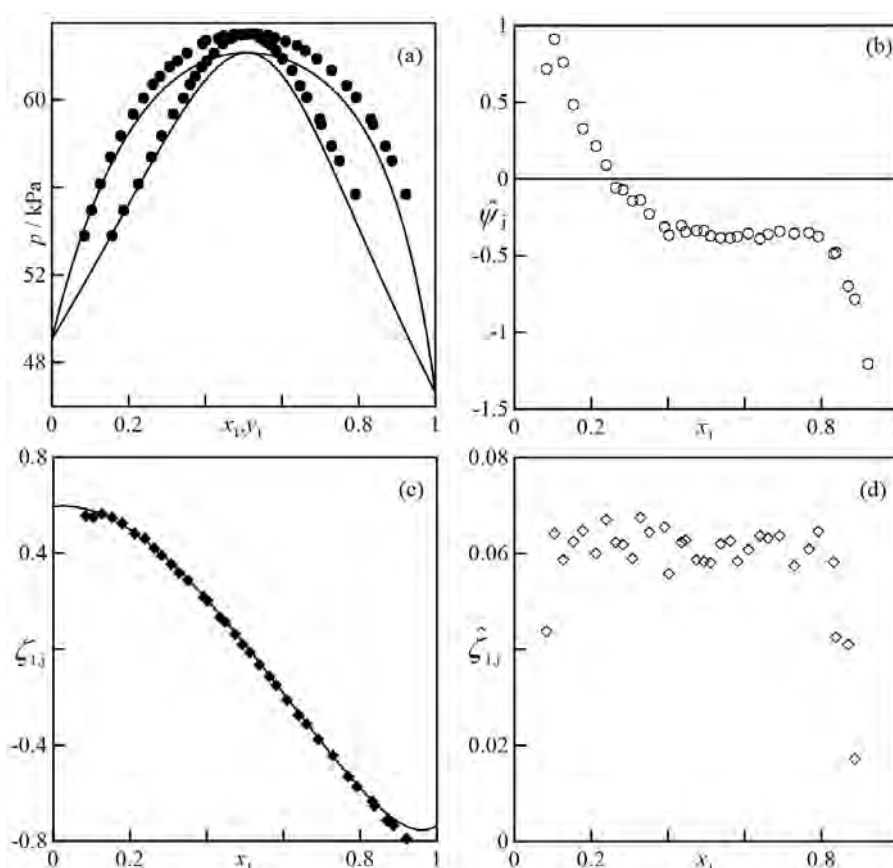
Se ha tomado una muestra representativa de los datos publicados por el colectivo de la UCM, procedente de las referencias mencionadas en la sección anterior, en el periodo (1978-2016). Del conjunto se han seleccionado 30 sistemas binarios, todos ellos con fases líquida homogénea y formados por compuestos volátiles. Se utilizan disoluciones de compuestos aromáticos, alcoholes, cetonas, alcanos cíclicos, aldehídos, derivados halogenados y varias soluciones con TAME. La **Figura 4.2** recoge los uan valoración porcentual de resultados del análisis de consistencia.



**Figura A.2.** Valoración porcentual de la consistencia de ELV publicados por investigadores de la UCM

El test de consistencia realizado en esta investigación y que se propone, valida el 60% de los sistemas analizados, resultado de la combinación de los obtenidos en la *forma-integral* (77% de sistemas aceptados) y en la *forma-diferencial* (70%), que dan el mismo resultado (validado o no) en el 73% de las series.

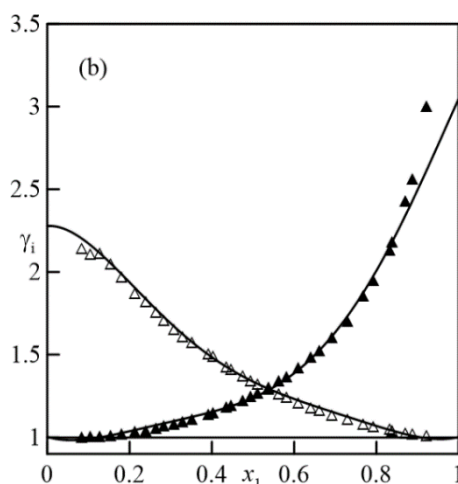
El test de Wisniak valida el 90% de los sistemas analizados, mientras que los test de Fredenslund y el directo de Van Ness validan el 87% y 83% de las series, respectivamente. El mayor número de resultados negativos lo produce el test de Kojima, con un 43% de sistemas validados, inferior al del resto de métodos empleados. La **Figura 4.3** muestra los datos experimentales y los resultados del test de consistencia para la binaria etanol+acetonitrilo medidos a 333 K por **Compostizo y col. (2009)**.



**Figura A.3.** Resultados del test de consistencia para etanol+acetonitrilo a 333 K de **Compostizo y col. (2009)**. (a) Representación  $p, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$  (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi=p$  (○) Residuo  $\hat{\psi}_j$  (♦) Datos experimentales  $\zeta_{1,j}$ ; (◇) Residuo  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test

Los resultados de la *forma-diferencial* del test propuesto, **Figura A.3cd**, son positivos, verificándose la calidad de los datos que componen esta serie experimental. Por el contrario, la mayor parte de los datos son rechazados en la *forma-integral* del test propuesto, especialmente los ubicados en el intervalo de  $x_1 \in (0,25-0,7)$ , **Figura A.3b**. Este error, de tipo sistemático, se debe a la incoherencia entre los datos experimentales de ELV y las curvas obtenidas en la aplicación del test en la región cercana al azeótropo. Como en los casos donde la causa de la inconsistencia es un error sistemático, es necesario cuestionar si se trata de un problema de modelado, o realmente de una incoherencia entre los datos y la realidad física de la disolución. En la **Figura A.4** se muestra el resultado de la modelización de los coeficientes de actividad. Se observa una correlación aceptable entre el modelo y los datos experimentales, por lo que se descarta el error de modelización; por tanto, los datos son termodinámicamente

inadecuados. No es fácil establecer una causa probable de este error, si bien, y dado que se trata de errores en la función  $p=p(x_1)$ , se achaca a problemas en los valores experimentales de presión. Otras causas son problemas de funcionamiento en las medidas del sistema en estudio o problemas con la pureza de los productos en los ensayos. Para ilustrar otro caso se utilizan los datos de etanoato de vinilo+decano de



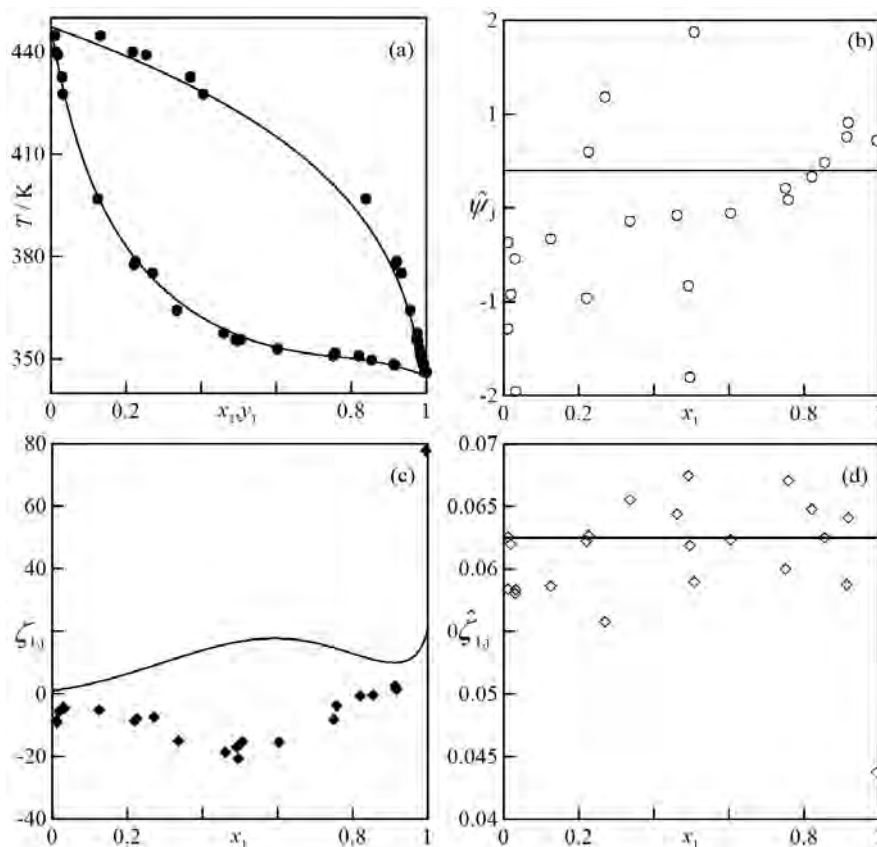
**Figura A.4.** Comparativa entre coeficientes de actividad experimentales de **Compostizo y col. (2009)** y calculados con el modelo del test de consistencia. ( $\triangle$ )  $\gamma_1$ , ( $\blacktriangle$ )  $\gamma_2$ , (—) modelo usado.

**Ovejero y col. (1992)**, que se reproducen en la **Figura A.5** junto a los resultados obtenidos en la aplicación del test de consistencia propuesto. La *forma-integral* del método, **Figura A.5b**, rechaza la mayor parte de los datos experimentales (solo tres dados por validos). La representación del diagrama  $T, x_1, y_1$ , **Figura A.5a** muestra un importante error aleatorio en los datos. Además, la temperatura de ebullición del compuesto 2 no coincide con la tendencia marcada por la curva de puntos de rocío,  $T=T(y_1)$ . Las constantes de Antoine para representar la presión de vapor de ambos compuestos se tomaron de **Riddick y col. 1985**<sup>1</sup>, ya que los autores no incluyen detalles sobre la presión de vapor de los compuestos. No obstante, la diferencia entre la temperatura de ebullición experimental, reportada en **Ovejero y col. (1992)** (447,35 K), y la que se obtiene con los parámetros de **Riddick y col. (1985)** (447,25 K) es poco significativa, y no justifica la incoherencia encontrada. La *forma-diferencial* del test propuesto, **Figuras A.5c-d**, también rechaza la mayor parte de los datos experimentales.

<sup>1</sup> **Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T. 1986.** Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification, fourth ed., Wiley-Interscience, New York.



En la Figura **Figuras A.5c** se comprueba la distribución aleatoria, con error muy elevado de la función  $\zeta_{1,\text{exp}}$ , especialmente para  $x_1 > 0.4$ . Estas observaciones permiten declarar que esta serie de datos no es consistente, como también lo indican la mayoría de los otros test empleados.



**Figura A.5.** Resultados del test de consistencia para el sistema etanoato de vinilo+decano a 101,3 kPa de **Ovejero y col. (1992)**. (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$  (d) Residuo de la *forma-diferencial*. (●) Datos experimentales,  $\psi \neq T$ ; (○) Residuo,  $\hat{\psi}_j$ ; (◆) Datos experimentales  $\zeta_{1,j}$ , (◇) Residuo  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test.

Como conclusión de este análisis comentar que los datos publicados por los colectivos mencionados presentan, según la muestra realizada, una calidad elevada, con índices de consistencia termodinámica superiores al promedio. Los errores destacados son pequeñas deficiencias en relación a la densa labor realizada por la UCM en esta área

### A.3. Equilibrios líquido-vapor publicados por investigadores de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC)

Los sistemas publicados por este colectivo son, en todos los casos, disoluciones binarias de compuestos volátiles y con fase líquida homogénea. No obstante, se

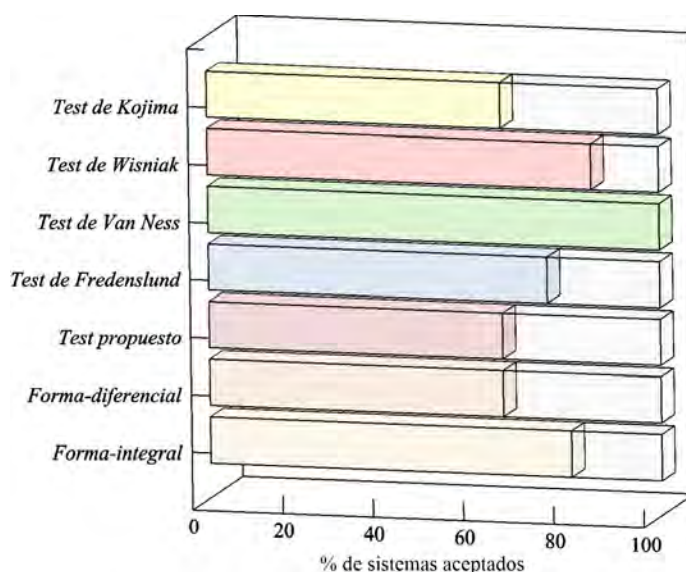
encuentran algunos trabajos con equilibrios trifásicos líquido-líquido-vapor.

El primer artículo sobre equilibrio líquido-vapor encontrado en la búsqueda realizada, **Ortega y col. (1986)**, se realiza en colaboración con el *Instituto Rocasolano* del CSIC, conteniendo datos del ELV de la solución etanoato de etilo+etanol, medidos a  $p=101,3$  kPa. Dicho trabajo se enmarca dentro de una línea de investigación sobre soluciones de esteres con alcoholes, que da lugar a que el grupo de Termodinámica de la ULPGC genere el mayor número de trabajos recogidos en revistas internacionales del área. Las referencias encontradas en años posteriores (1988-1989) muestran datos de ELV de soluciones de la misma naturaleza. A partir de 1990 se encuentran trabajos con datos de ELV medidos a presiones diferentes de la estándar, **Ortega y Susial (1990)**. En 1994, con justificación que recoge el primero de los artículos, aparece un estudio sobre ELV de esteres+alcanos, **Galván y col. (1994)**. Estos estudios, resultan ser, según los resultados proporcionados por SciFinder®, junto a los de ester+alcoholes, la línea de trabajo más densa del colectivo referenciado. El primer trabajo del grupo en sistemas con fase líquida heterogénea se publicó en 1996, **Blanco y Ortega (1996)**, con datos de ELL y ELV de binarias de metanol con pentano y hexano. El renombre del grupo a nivel internacional hace que, a partir de 2007, se iniciara una estrecha colaboración con uno de los investigadores pioneros en campo de la Termodinámica, y particularmente en el campo de equilibrio líquido-vapor, Prof. Jaime Wisniak (Ben-Gurion University of the Negev, Israel), relación que permanece activa. Fruto de ello es la aparición de un buen número de trabajos de gran trascendencia en el terreno del equilibrio entre fases (**Ortega y col., 2007a; Ortega y col., 2007b; Pérez y col., 2016**). Los artículos publicados de ELV por este grupo de la ULPGC se recogen en revistas y bases de datos del área, como: *Journal of Chemical and Engineering Data*, *Fluid Phase Equilibria*, *Japan Journal of Chemical Engineering*, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, *Industrial and Engineering Chemistry Research* y el *International Data Series*, que dedicó dos números, uno en 1993 y otro en 1995 (este solo con datos de ELV) a los trabajos del grupo.

#### ***A.3.1. Análisis crítico de la consistencia termodinámica de los datos publicados por investigadores de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria***

En la **Figura A.6** se presenta un esquema con los resultados del análisis global de consistencia termodinámica de los sistemas publicados por el grupo. Para elaborar

este análisis se utilizó una selección de 20 series de datos de ELV isobáricos, extraídos de 10 referencias (Ortega y col. 1986, Susial y col. 1989, Ortega y Peña 1994, Galván y col. 1994, Hernández y Ortega 1995, Ortega y col. 2000, Ortega y col. 2003, Ortega y col. 2007b, Fernández y col. 2013, Perez y col. 2016) cubriendo un periodo de treinta años (1986-2016). Todos ellos formados por compuestos volátiles que producen fases líquidas homogéneas.

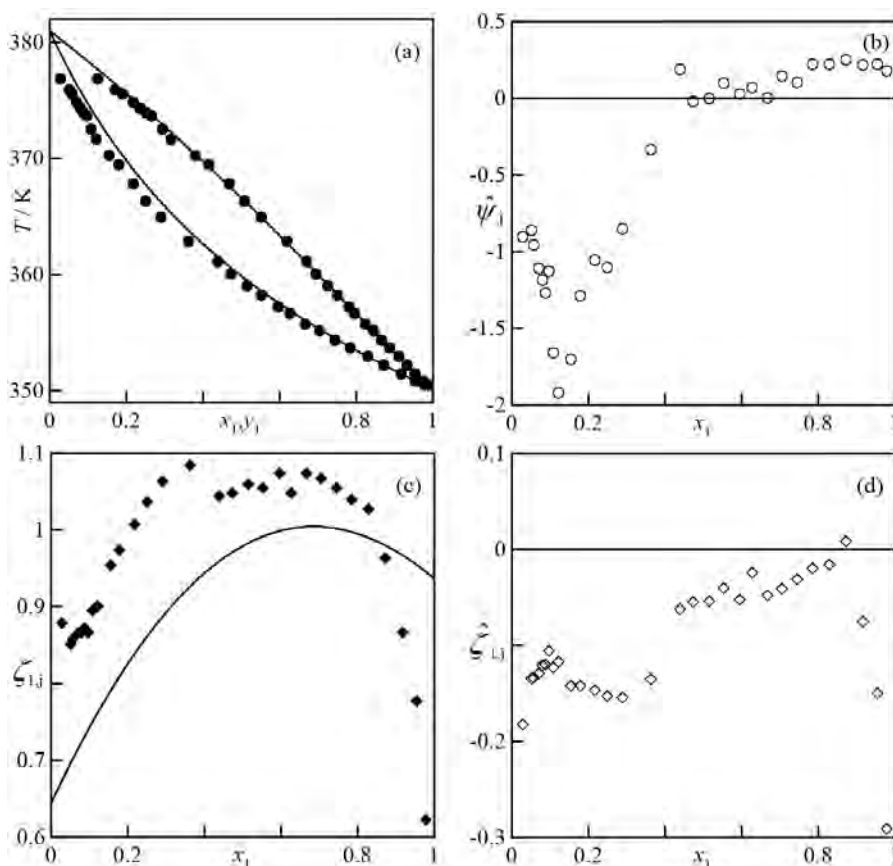


**Figura A.6.** Valoración porcentual de la consistencia de ELV publicados por investigadores de la ULPGC

El test propuesto valida el 65% de los sistemas estudiados, siendo la *forma-diferencial* de dicho test la limitante en todos los casos (la *forma-integral* valida el 80% de los sistemas). El test propuesto es, junto con el de Kojima (65% de sistemas verificados) el que mayor índice de rechazo muestra. El test directo de Van Ness valida todas las series de datos, lo cual está relacionado con errores poco significativos en los coeficientes de actividad. El índice promedio de aceptación de datos del test directo está rondando el 60% (ver artículo 4 de esta memoria de Tesis Doctoral) de los sistemas, por lo que el análisis sobre la muestra de sistemas con dicho test parece indicar una buena calidad global en los datos medidos. El test de Wisniak valida el 85% de las disoluciones estudiadas, no verificando tres sistemas que corresponden al mismo artículo. Finalmente, el test de Fredenslund rechaza el 25% de las series de datos que se han analizado. El mayor índice de coincidencia (porcentaje de sistemas para el que el test propuesto produce el mismo resultado que otro de los test) ocurre con el test de

Wisniak (80%), seguido por el directo de Van Ness (75%), Kojima (70%) y Fredenslund (65%).

La **Figura A.7** muestra los resultados del test para la solución etanoato de etilo+ 1-cloropropano publicados en **Ortega y Peña (1994)**. La *forma-integral* del test, **Figura A.7ab** muestra importantes incoherencias entre los datos y el modelo en la región con  $x_1 < 0.7$ , siendo todos los datos inconsistentes a partir de  $x_1 = 0.5$ . La principal causa del problema se encuentra, ver **Figura A.7a**, en que los datos de ELV de la disolución no tienden a coincidir en  $x_1 = 0$  con la temperatura de ebullición del 1-cloropropano, sino con una temperatura inferior. Dicha temperatura de ebullición ha sido calculada empleando las constantes de Antoine, dada por los autores en el trabajo, obtenidas en la correlación de datos de presión de vapor publicados en el mismo artículo. Así pues, la incoherencia es interna al artículo y no está causada por el uso de una ecuación de presión de vapor diferente a la recomendada por los autores. No obstante, la *forma-*

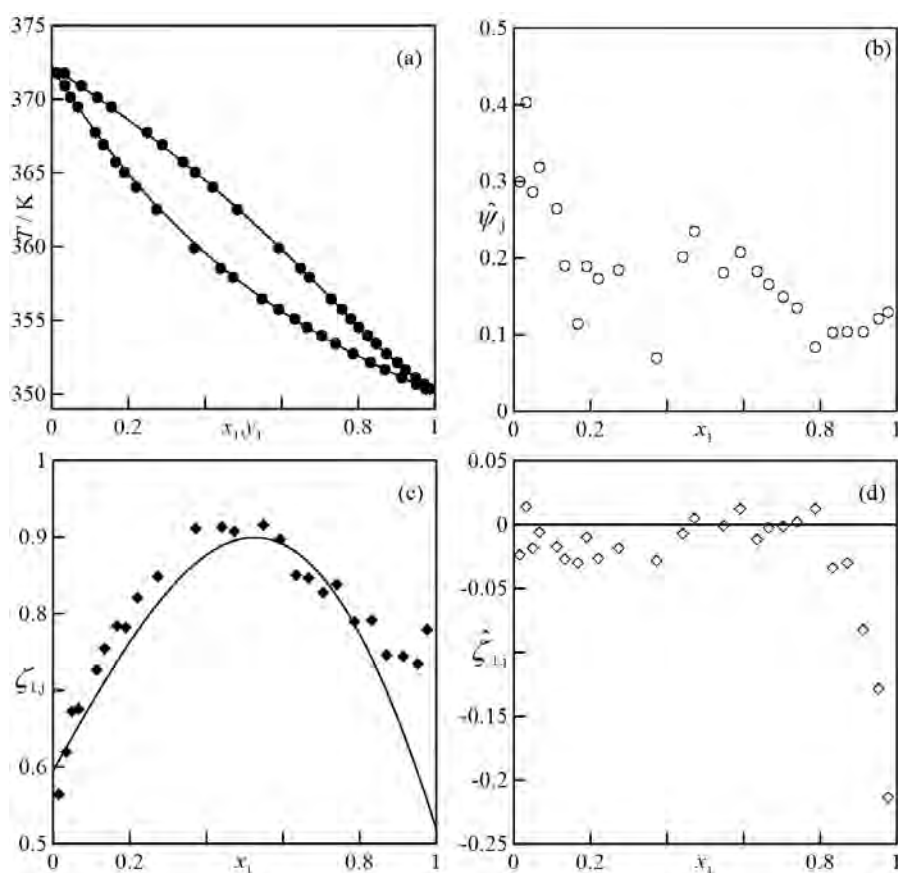


**Figura A.7.** Resultados del test de consistencia para etanoato de etilo+1-cloropropano a 101,3 kPa, por **Ortega y Peña (1994)**. (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \hat{\zeta}_1$  (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi=T$ ; (○) Residuo,  $\hat{\psi}_j$  (◆) Datos experimentales  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (◇) Residuo,  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test.



*diferencial* del test (**Figura A.7c-d**) muestra la existencia de problemas de consistencia adicionales en la relación de las composiciones en cada fase. Reconocer también que el trabajo con los cloroalcanos a altas temperaturas no resulta sencillo, siendo escasos los estudios existentes con compuestos halogenados en el campo del ELV. Como se observa en la **Figura A.7c**, la función  $\zeta_{1,\text{exp}}$  no presenta un comportamiento uniforme, sino que parece dividida en tres segmentos:  $x_1 < 0.4$ ;  $0.4 < x_1 < 0.6$ ;  $x_1 > 0.6$ ). En resumen, el sistema no es consistente.

El segundo sistema que se somete a análisis en detalle es la binaria etanoato de etilo+2-butanol de **Hernández y Ortega (1995)**, cuyos valores se representan en la **Figura A.8**, junto a los resultados del test de consistencia. La *forma-integral* del test valida todos los datos experimentales de esta serie. Por el contrario la *forma-diferencial*, **Figura A.8c**, alerta de un error relevante en la región de menor temperatura (que corresponde a valores de  $x_1 > 0.75$ ) donde la tendencia de la función  $\zeta_{1,\text{exp}}(x_1)$  varía. No



**Figura A.8.** Resultados del test de consistencia para etanoato de etilo+2-butanol a 101,3 kPa de **Hernández y Ortega (1995)**. (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$  (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi=T$ ; (○) Residuo,  $\hat{\psi}_j$ ; (◆) Datos experimentales,  $\zeta_{1,j}$ ; (◇) Residuo,  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test.

obstante, incluso sin los datos de ésta región, el test fallaría, ya que la mayor parte de los puntos siguen siendo inconsistentes. La principal causa es un grado de error aleatorio relativamente elevado, especialmente para  $x_1 > 0.5$ , ocasionado en gran parte por la pequeña magnitud de la función  $\zeta_1$  para este sistema. Aunque formalmente los datos están rechazados por no cumplir las restricciones del test, pueden en este caso (ya que el método es excesivamente restrictivo) valorarse como consistentes pero, después de eliminar los tres puntos con  $x_1 \approx 1$ , que si son inconsistentes.

En resumen, los resultados del análisis de consistencia de la muestra de datos de este grupo muestran un nivel aceptable en la calidad de los datos experimentales, tanto con el test propuesto como con los otros métodos empleados. Los errores se aprecian en casos puntuales dentro de una misma publicación y difícilmente pueden ser consecuencia de un error globalizado en los procedimientos de medida.

#### **A.4. Equilibrios líquido-vapor realizados por investigadores de la Universidad de Valencia (UV)**

El conjunto de referencias avaladas por personal de la Universidad de Valencia (UV) recoge una amplia variedad de ELV medidos en condiciones isotérmicas de compuestos volátiles (agua, alcoholes, aromáticos, amidas y otros), disueltos también con otros no-volátiles (líquidos iónicos, sales inorgánicas), ELLV, y soluciones ternarias. Destacan especialmente una serie de trabajos realizados sobre equilibrios poliazeotrópicos, muy escasos en la literatura.

Los dos primeros trabajos sobre ELV encontrados fueron publicados en 1952 (**Novella y col. 1952a**; **Novella y col. 1952b**) en la revista Española; *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*; indicar que estos artículos son los más antiguos sobre ELV producidos en España como refleja SciFinder. El contenido es para disoluciones de etanol+agua a  $p=101,3$  kPa, (**Novella y col. 1952a**) y de la ternaria producida al añadir a la anterior una sal inorgánica (**Novella y col., 1952b**). El ebullómetro utilizado para tomar las determinaciones es el modelo publicado por Walas,<sup>2</sup> que también fue utilizado en trabajos sucesivos de este colectivo.

Tras los artículos anteriores, hay un periodo de casi 40 años en los que no se ha encontrado ninguna publicación con datos de ELV. El siguiente artículo es de **Vercher**

---

<sup>2</sup> Walas, S. M. Phase Equilibria in Chemical Engineering; Butter-worth London, 1985.

y col. (1991), con datos de agua+etanol con sales inorgánicas, continuista con la línea iniciada en Novella y col. (1952b). En años siguientes se publican datos para la mezcla ciclohexanona+N-metilacetamida y de ciclohexanona+ciclohexanol, y también con +2-metilciclohexanona (Burguet y col., 1993), y con +3-metilciclohexanona, +4-metilciclohexanona (Aucejo y col., 1993b). Estos sistemas se estudiaron en condiciones de 6,66 kPa y 26,66 kPa. En 1994 se publican tres trabajos (Monton y Llopis, 1994; Llopis y Montón, 1994<sup>a</sup>; Llopis y Montón, 1994<sup>b</sup>) sobre soluciones de compuestos aromáticos, otra de las líneas sobre ELV de este colectivo junto a las soluciones con sales inorgánicas y cetonas. A estas hay que sumar otra sobre mezclas de alcoholes (Aucejo y col., 1994) que recoge algunos de los pocos sistemas medidos por este colectivo en condiciones isotérmicas. En años posteriores se añaden otros estudios sobre soluciones con derivados halogenados como el tetracloruro de etileno (Dejoz y col., 1995) y el o-clorofenol (Gabaldon y col., 1995), así como sobre binarias con amidas (Marzal y col., 1995). En 1996 Aucejo y col. (1996) publican, en colaboración con el Dr. Jaime Wisniak, el primero de una serie de trabajos sobre soluciones con comportamiento azeotrópico no convencional (doble azeotropos, poliazeótropos y otros). Otro trabajo de esta serie es el de Burguet y col. (1996). Ese mismo año se realiza una publicación con soluciones de alcanos, Dejoz y col. (1996). En 1997 existen abundantes aportaciones, todas encaminadas a ampliar las líneas de trabajo previamente establecidas.

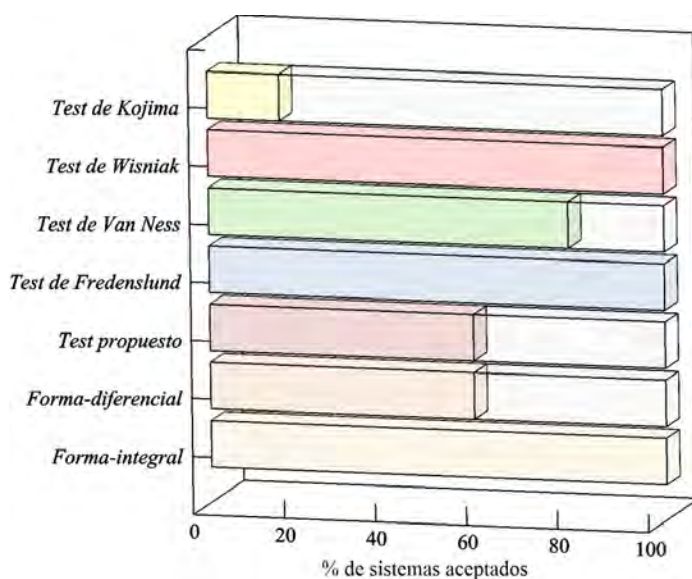
La primera referencia encontrada de soluciones con líquidos iónicos es de Orchilles y col. (2007), recogiendo datos para las soluciones de metanol y etanoato de metilo con el triflato de 1-etil-3-imidazolio. En el año 2008 destacan los datos de equilibrio de los sistemas involucrados en la esterificación del ácido acético con 1-butanol, Lladosa y col. (2008). En 2013 se inicia la publicación de una serie de artículos dedicados a soluciones de etilenglicol con diferentes solventes, Pla-Franco y col. (2013), siendo esta la última línea de trabajo del colectivo que se ha encontrado. Dentro de esta línea el último artículo encontrado es de Pla-Franco y col. (2015).

En resumen, el historial de publicaciones de este colectivo es amplio y, a pesar del importante número de estudios que abordan, todas las líneas tienen alta densidad de artículos. Estos trabajos se recogen en varias revistas del área, como el *Fluid Phase Equilibria* pero preferentemente en el *Journal of Chemical and Engineering Data*.

#### A.4.1. Análisis crítico de la consistencia termodinámica de los datos publicados por investigadores de la Universidad de Valencia

Se han seleccionado 20 sistemas, incluyendo veinte binarias de compuestos volátiles y cuatro soluciones con líquidos iónicos. Estos sistemas se han extraído de diez artículos diferentes (Novella y col., 1952; Montón y Llopis, 1994; Aucejo y col., 1996; Montón y col., 1997; Loras y col., 2001; Muñoz y col., 2005; Lladosa y col., 2008; Pla-Franco y col., 2015) abarcando el periodo de tiempo 1952-2015. La **Figura A.9** recoge los resultados porcentuales de la aplicación de los diferentes test de consistencia a este conjunto de disoluciones.

La *forma-integral* del test propuesto valida todas las series de datos, si bien la *forma-diferencial* solo verifica el 58%, que es el factor limitante para aceptarlos según este método. Los test de Fredenslund y Wisniak validan las series mientras que el test directo de Van Ness acepta el 79%. Los peores resultados se obtienen con el test de Kojima, que solo valida el 15% de los sistemas evaluados.

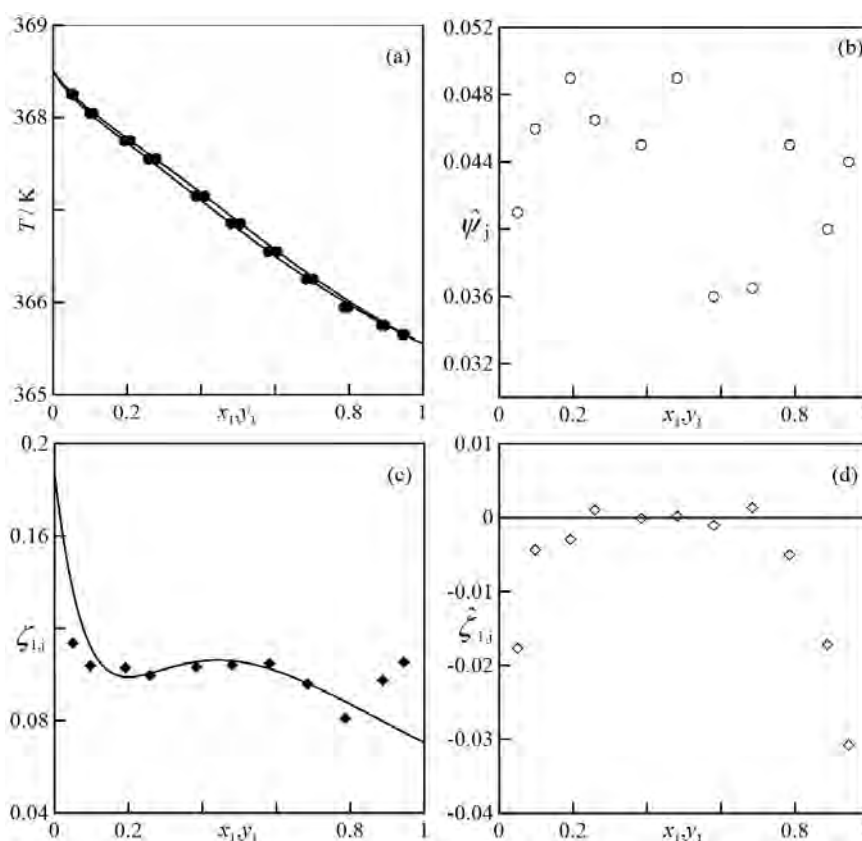


**Figura A.9.** Valoración porcentual de la consistencia de ELV publicados por investigadores de la UV

La **Figura A.10** muestra datos experimentales y resultados con el test de consistencia propuesto para el sistema etilbenceno+m-xileno a 26,66 kPa por **Montón y Llopis (1994)**. Los resultados de la *forma-integral*, **Figura A.10ab**, resultan positivos, validándose todos los datos de esta serie experimental. La curva  $T_{x_1,y_1}$ , **Figura A.10a**, reproduce el comportamiento experimental, recogiendo incluso los “pliegues” a



composiciones extremas del diagrama. Los resultados de la *forma-diferencial* del test si muestran ciertas incoherencias que deben valorarse. La **Figura A.10c** muestra que  $\zeta_{1,\text{exp}}$  no se comporta regularmente con los dos datos en los extremos de composición, ya que no corresponden con la tendencia marcada por el resto de puntos. Esto sugiere que existen problemas en la medida de dichas composiciones (pliegues) observados en la **Figura A.10a**. Los cuatro puntos indicados acumulan los mayores errores, **Figura A.10d**, pero su eliminación daría lugar a un valor de  $\bar{\delta}\zeta_1 \approx 0$  y la serie quedaría validada también por la *forma-diferencial* del test. Los resultados positivos de casi todos los otros test de consistencia se relacionan con valores muy reducidos de los coeficientes de actividad.

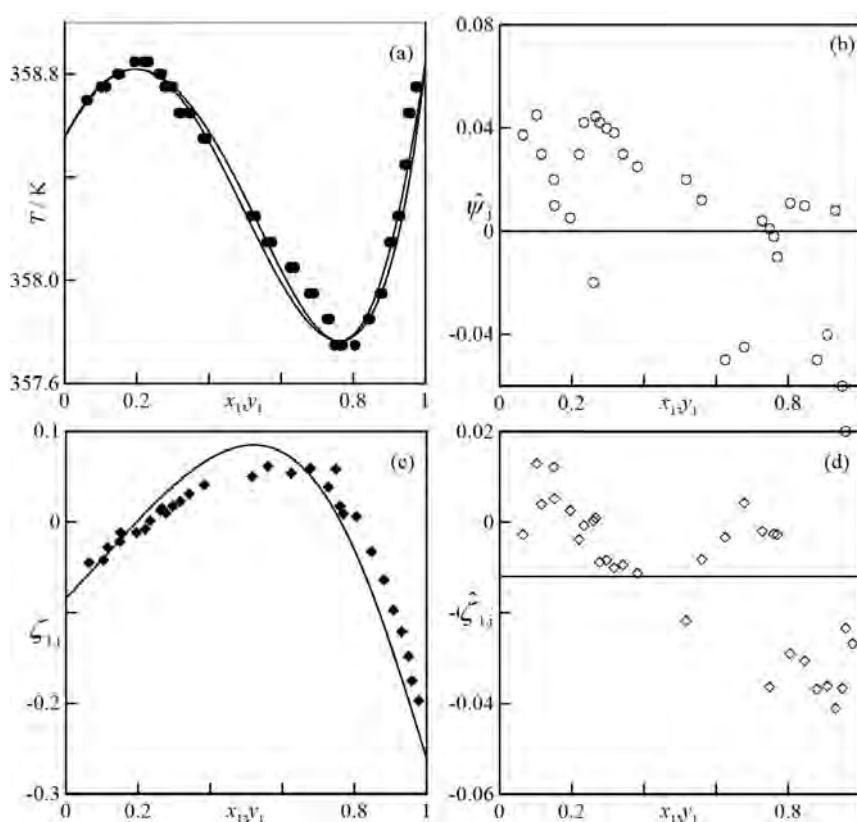


**Figura A.10.** Resultados del test de consistencia para el etilbenceno+m-xileno a 26,66 kPa de **Montón y Llopis (1994)**. (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la forma integral (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$ . (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi \neq T$ ; (○) Residuo,  $\hat{\psi}_j$ ; (◆) Datos experimentales,  $\zeta_{1,j}$ , (◇) Residuo,  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test.

El siguiente sistema elegido corresponde a la solución diazeotrópica (presenta dos puntos azeotrópicos) benceno+hexafluorobenceno, a  $p=120$  kPa por **Aucejo y col. (1996)**. La **Figura A.11** recoge los datos experimentales publicados en dicho artículo. A

pesar de que la *forma-integral* del test, **Figura A.11ab**, verifica la serie de datos, muchos de los puntos son rechazados, especialmente en la región de  $x_1 > 0.5$ . La curva del test, **Figura A.11a**, si recoge el comportamiento diazeotrópico, aunque no los datos.

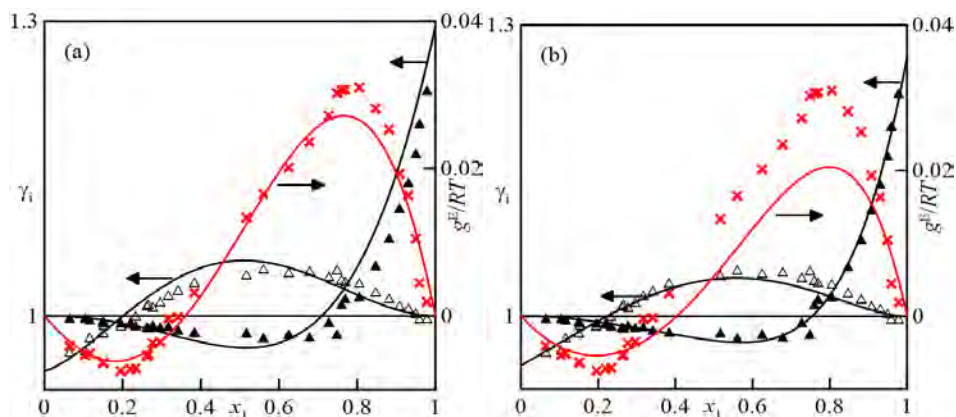
Una inspección detallada de esta representación muestra que la serie de datos está “seccionada” en tres partes ( $x_1 < 0.4$ ;  $0.4 < x_1 < 0.75$  y  $x_1 > 0.75$ ) las cuales no son coherentes entre ellas. La *forma-diferencial* da resultados positivos para casi todos los puntos experimentales, si bien recoge un importante error sistemático, especialmente en la misma región que la *forma-integral*.



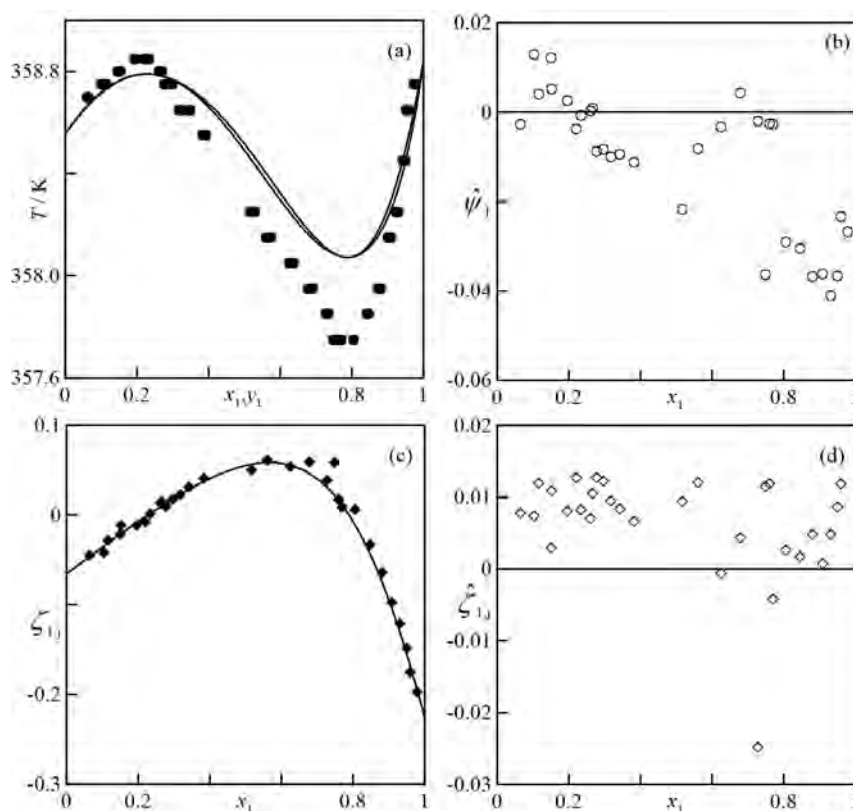
**Figura A.11.** Resultados del test de consistencia para benceno+hexafluorobenceno a 120 kPa de **Aucejo y col. (1996)**. (a) Representación  $T, x_1, y_1$  (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$  (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi=T$ ; (○) Residuo,  $\hat{\psi}_j$  (◆) Datos experimentales,  $\zeta_{1j}$  (◇) Residuo,  $\hat{\zeta}_{1j}$  (—) Resultados del test.

El peculiar comportamiento del sistema estudiado podría justificar los malos resultados obtenidos con el test propuesto, relacionándolos con una posible incapacidad del modelo para representar lo observado. Para comprobar esta posibilidad, se recoge en la **Figura A.12** los resultados de la correlación para este sistema. Las curvas de la **Figura A.12a** muestran una aceptable reproducción del comportamiento de la energía

de Gibbs de exceso, así como cierto error en la correlación de los coeficientes de actividad. A modo de comparación, se toma otra de las soluciones del *frente de Pareto*



**Figura A.12.** Resultados del modelado, modelo propuesto, de benceno+hexafluorobenceno a 120 kPa por Aucejo y col. (1996). (a) Modelo A (b) Modelo B. ( $\triangle$ )  $\gamma_1$ ; ( $\blacktriangle$ )  $\gamma_2$ ; ( $\times$ )  $g^E/RT$ ; (—) Modelo propuesto ( $\gamma_i$ ), (---) Modelo propuesto ( $g^E/RT$ ).



**Figura A.13.** Resultados del test de consistencia para benceno+hexafluorobenceno a 120 kPa de Aucejo y col. (1996). (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$  (d) Residuo de la *forma-diferencial*. ( $\bullet$ ) Datos experimentales,  $\psi=T$ ; ( $\circ$ ) Residuo,  $\hat{\psi}_j$ ; ( $\blacklozenge$ ) Datos experimentales,  $\zeta_{1,j}$ ; ( $\diamond$ ) Residuo,  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test

obtenido para este problema (mismo modelo, diferentes parámetros). Esta nueva parametrización se denomina “Modelo B”, diferenciándola de la anterior, “Modelo A”. En la **Figura A.11** se representan los resultados del test utilizando el Modelo A. Si se emplea el Modelo B, el test produce los resultados que se recogen en la **Figura A.13**. Como se observa, la *forma-diferencial* del test propuesto verifica los datos, evitando el error sistemático que se observaba en el caso anterior, **Figura 4.11c**. Sin embargo, dicho error sistemático aparece en el resultado de la *forma-integral*, **Figura 4.13a**, por lo que la serie sigue siendo inconsistente.

En resumen, la labor realizada por los investigadores de la UV sobre la temática del equilibrio líquido-vapor es importante, tanto por su productividad como por la variedad de sistemas tratados. Muchos de ellos presentan comportamiento singular, como el diazeótropo comentado antes, que supone una aportación interesante. Esto no es solo por tratarse de soluciones que no han sido estudiadas con la suficiente profundidad, sino porque permiten poner a prueba los modelos y métodos empleados habitualmente en el área, a fin de corroborar su generalidad. Los errores encontrados, propios de la experimentación, se ha comentado con la idea mejorar la buena labor.

#### A.5. Equilibrios líquido-vapor publicados por investigadores de la Universidad de Valladolid (UVA)

La primera publicación encontrada sobre el ELV por parte de personal de la UVA está en *Anales de Química*, **Mato y col. (1973)**, con datos isobáricos ( $p=101,32$  kPa) de soluciones de acetonitrilo y diferentes ésteres. Las siguientes se publican en *Acta Científica Compostelana* (**Mato e Izquierdo, 1977**), *Anales de Química, Sería A* (**Mato y Gonzalez, 1985**). El primer trabajo recogido en una revista internacional con datos experimentales de ELV se publicó en 1989 (**Cocero y col., 1989a**). En este y el siguiente artículo (**Cocero y col. 1989b**) se analiza el comportamiento termodinámico de soluciones que contienen carbonatos en condiciones isotérmicas.

Los trabajos posteriores con ELV encontrados incluyen soluciones con derivados halogenados (**Mato y col., 1989; Martín y col., 1991**), o éteres (**Velasco y col. 1990; Mato y Berro, 1991**). Con soluciones de éteres se amplía el estudio a nuevos compuestos (**González y Cartón, 1992**) mientras que en la línea de binarias con nitrilos se analizan sistemas con etanoato de metilo (**Martín y col., 1992**). No se encuentran trabajos con datos experimentales en 1993, si bien en 1994 se publican varios,



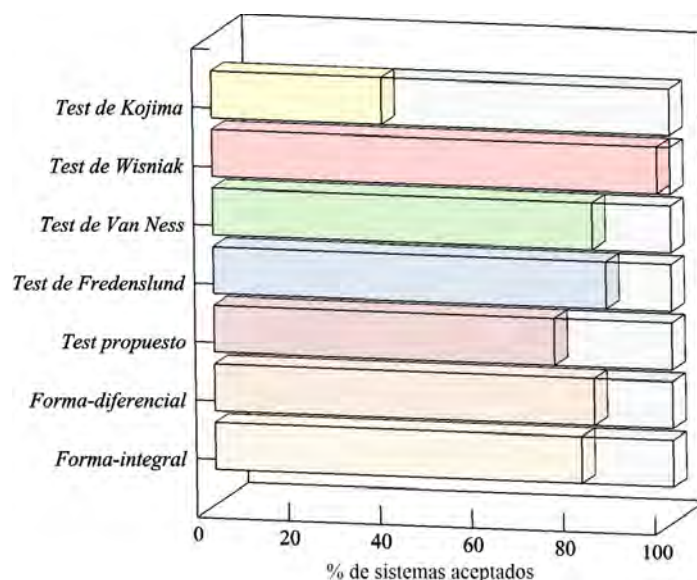
especialmente sobre soluciones con éteres (**Benito y col., 1994; Martín y col., 1994a**). Aparece un artículo sobre el efecto salino en el ELV de etanoato de metilo+metanol, **Martín y col. (1994b)**. **Martín y Mato (1995)**, publican datos de ELLV del ternario formado por etanoato de metilo+metanol+agua. Además, se realiza otra publicación sobre soluciones con éteres, **Lozano y col. (1995)**, realizándose artículos en años siguientes con esa familia, **Lozano y col. (1997)**, con éter metil tert-butilico en varios hidrocarburos.

Enmarcado en esa misma línea de investigación, un colectivo de la Escuela de Ingenieros Industriales publica en 1997 trabajos sobre mezclas combustibles que incluyen éteres, **Segovia y col. (1997)**. Los años siguientes (1998-2003) este último grupo continúa desarrollando estudios de soluciones con éteres, incluyendo éter metil 1,1-dimetiletilico (**Segovia y col., 1999**), éter metil eteramílico (**Chamorro y col., 1999**) y otros. En el año 2001 se realizan dos publicaciones más pertenecientes a la serie indicada arriba (**Chamorro y col., 2001a; Chamorro y col., 2001b**). En 2012, se encuentra una publicación con datos de 1-pentanol con dos hidrocarburos (ciclohexano y tolueno), **Moreau y col. (2012)**. En los siguientes años, las mezclas de 1-pentanol y 2-pentanol con diferentes hidrocarburos centrarán las publicaciones sobre ELV de este colectivo. Las publicaciones de este grupo se reparten entre las diferentes revistas del área, aunque preferentemente en el *Fluid Phase Equilibria*.

#### ***A.5.1. Análisis crítico de la consistencia termodinámica de los datos publicados por investigadores de la Universidad de Valladolid***

Para valorar de forma global la calidad de los datos de ELV publicados por dos colectivos de la UVA, se ha seleccionado un conjunto de trece referencias, (**Mato y col. 1973; Mato y col., 1985; Cocero y col., 1989; Martín y col., 1991; Velasco y col., 1990; González y col., 1994; Martín y col., 1994; Lozano y col., 1997; Chamorro y col., 1999; Moreau y col., 2012; Alonso-Tristán y col., 2006; Moreau y col., 2015; Moreau y col., 2016**) como muestra representativa de dicha Universidad. Esto supone un total de 35 binarias de ELV, tanto iso- $p$  como iso- $T$ , que incluyen derivados del nitrilos, ésteres, aromáticos, carbonatos y otros. La **Figura A.14** recoge los resultados obtenidos en la aplicación de los diferentes test de consistencia a este conjunto de datos. La *forma-integral* del test propuesto valida el 80% de los sistemas analizados, mientras que la *forma-diferencial* verifica el 83%. Aunque en la mayoría de los casos ambas

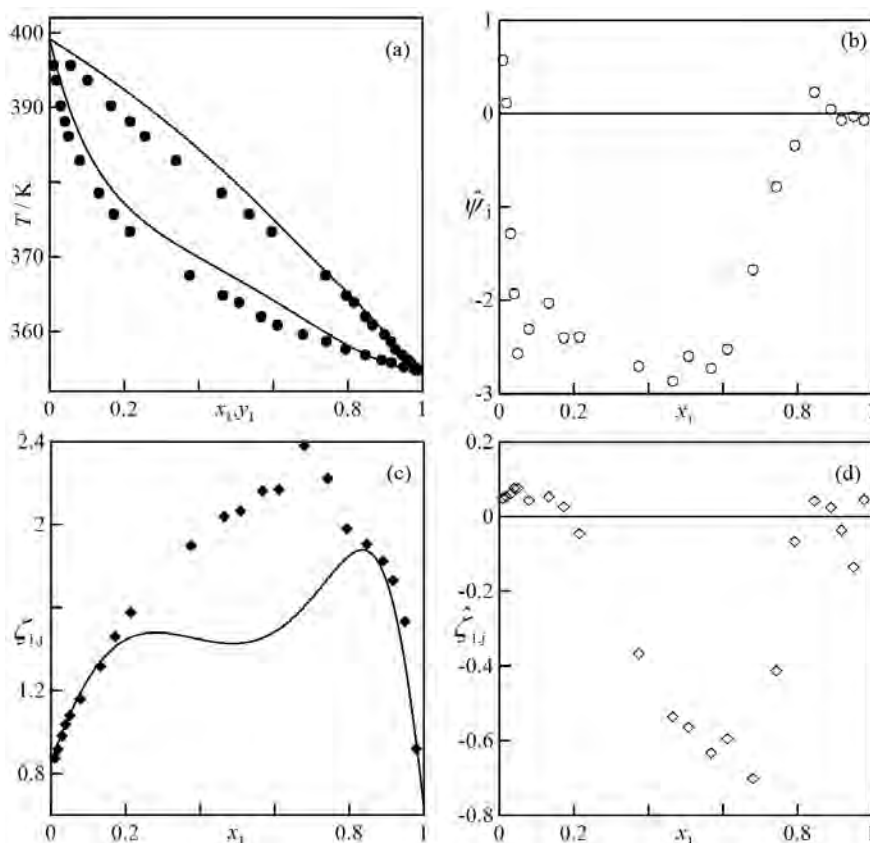
evaluaciones coinciden en el resultado, varios sistemas son rechazados solo por uno u otro modelo, haciendo que el porcentaje de sistemas aceptados por el test propuesto sea del 74%. Los test de Fredenslund y Van Ness dan porcentajes de sistemas aceptados del 86% el primero y 83% el segundo; ambos métodos dan el mismo resultado (validad/rechazado) para el 86% de los sistemas. No obstante, el índice de coincidencia entre el test directo y el test propuesto es superior que entre el test de Fredenslund y el test propuesto (86% frente a 71%). Por otra parte, el test de Wisniak valida casi todos los sistemas (97%), mientras que el de Kojima muestra la mayor cantidad de rechazos (37% de sistemas aceptados). Estos porcentajes son ligeramente superiores a los valores promedios para cada uno de los test de consistencia ensayados, salvo para el caso de Kojima.



**Figura A.14.** Valoración porcentual de la consistencia de ELV publicados por investigadores de la UVA

La **Figura A.15** recoge los datos de acetonitrilo+etanoato de butilo de **Mato y col. (1973)**, junto con los resultados obtenidos mediante la aplicación del test de consistencia propuesto. Los resultados de la *forma-integral* del test son, evidentemente, de muy baja calidad (ver **Figura A.15a**) con una reproducción del diagrama  $T_{x_1, y_1}$  que poco tiene que ver con los valores reales; casi todos los datos son rechazados por esta *forma* del test. Aunque la función discreta  $T=T(x_1)$  compuesta por los datos experimentales parece coherente en todo el intervalo  $x_1 \in [0.1]$ , la función que define la fase vapor,  $T=T(y_1)$ , presenta una discontinuidad alrededor de  $x_1=0.8$ . El intervalo donde

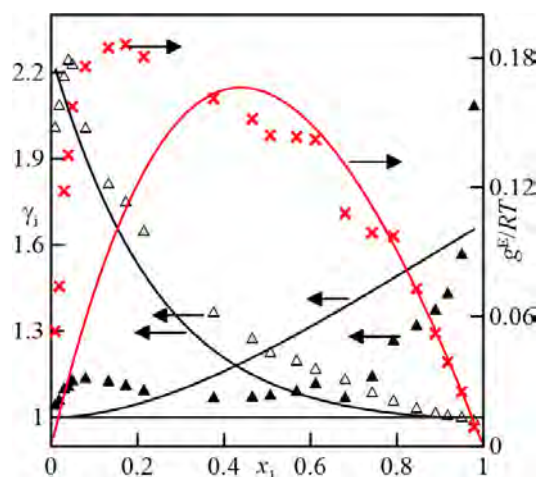
$x_1 > 0.8$  si está correctamente descrito por el test de consistencia, por lo que el problema es que el modelo no es capaz de reproducir el resto del diagrama. La *forma-diferencial* del test proporciona un resultado similar al anterior, en cuanto a que existe una importante incoherencia con los datos experimentales.



**Figura 4.15.** Resultados del test de consistencia para acetonitrilo+etanoato de butilo a 101.3 kPa de **Mato y col. (1973)**. (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$ . (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi=p$  (○) Residuo  $\hat{\psi}_j$  (♦) Datos experimentales  $\zeta_{1,j}$ , (◇) Residuo  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test

No obstante, en este caso en la zona ( $0.2 < x_1 < 0.8$ ) se observa el error, con un comportamiento de la curva  $\zeta_{1,cal}$  caracterizado por una concavidad que no se aprecia experimentalmente. Este comportamiento, inicialmente puede asociarse a un error de modelado, si bien, después de varios ajustes, el modelo representado en la **Figura A.15** fue el mejor posible. ¿Cuál es el problema entonces? Para resolver esta pregunta, basta con realizar una representación de los coeficientes de actividad para este sistema, la cual se recoge en la **Figura A.16**. En dicha figura se observa que el comportamiento de los coeficientes de actividad no es normal, especialmente en la región donde  $x_1 < 0.2$ , donde las dos funciones,  $\gamma_1 = \gamma_1(x_1)$  y  $\gamma_2 = \gamma_2(x_1)$ , presentan un máximo, lo que es incompatible

con la teoría termodinámica. Esto repercute en la función  $g^E/RT$  (**Figura A.16**) que también presenta un comportamiento anómalo. La única región donde esta última función es coherente coincide con la correspondiente a donde la *forma-integral* genera un buen resultado. Este importante error de consistencia, que se detecta incluso visualmente, hace que los otros test, con la única excepción de el de Wisniak, rechacen estos datos. Este análisis sugiere la no-consistencia de estos valores, si bien no parece existir un error sistemático en la experimentación, se debe a algún otro incidente puntual. Esta afirmación es porque la calidad del resto de los datos publicados en el mismo artículo es buena, siendo consistente otro de los sistemas estudiados en dicha referencia.

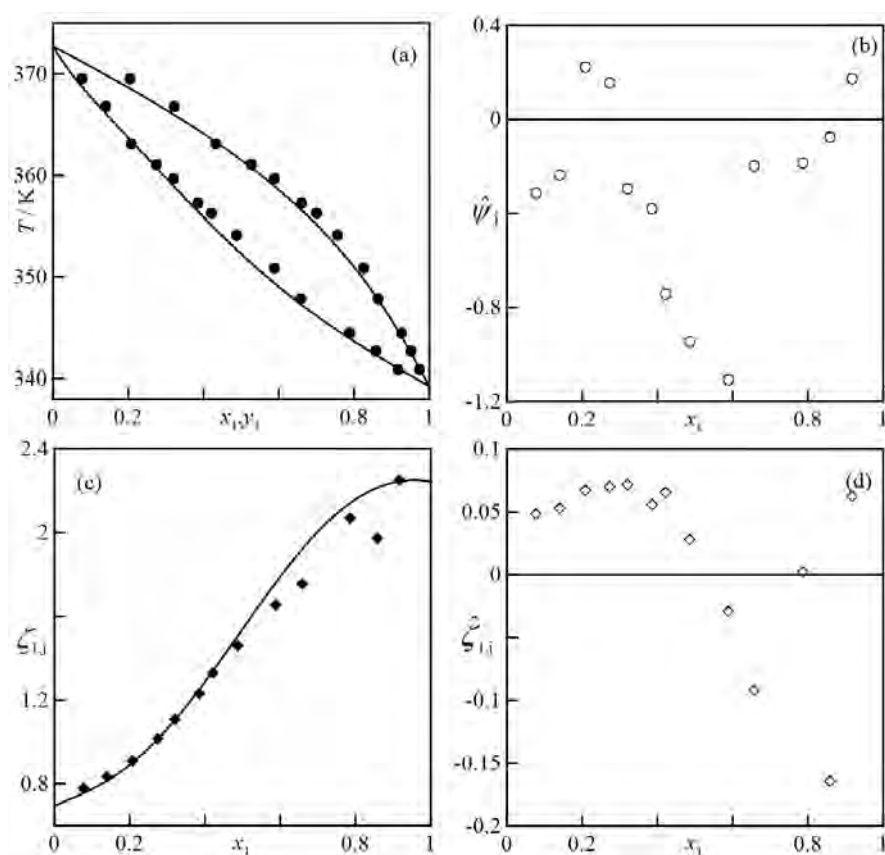


**Figura A.16.** Resultados del modelado con el modelo propuesto de los datos de la solución Acetonitrilo + Etanoato de butilo medidos a 101.3 kPa y publicado por **Mato y col. (1973)**. ( $\Delta$ )  $\gamma_1$ ; ( $\blacktriangle$ )  $\gamma_2$ ; ( $\times$ )  $g^E/RT$ ; (—) Modelo propuesto ( $\gamma$ ), (—) Modelo propuesto ( $g^E/RT$ ).

Otro ejemplo de trabajos realizados por investigadores de la UVA es el de la serie de THF+2-butanol, medidos por **González y col. (1994)** a 101.3 kPa. Esta serie de datos es verificada por el test de Fredenslund y el directo de Van Ness, así como por la *forma-diferencial* del test propuesto. Por el contrario, la *forma-integral* rechaza los datos, al igual que el test de Kojima y el de Wisniak. La **Figura A.17** muestra los valores experimentales y los resultados de la aplicación del test de consistencia.

La *forma-integral* del test propuesto, **Figura A.17ab**, muestra un comportamiento irregular en los datos experimentales, con una distribución de los mismos no-aleatoria: se observan regiones con tendencias diferentes en los datos (por ejemplo, hay cambios de tendencia en  $x_1 \approx 0,2$  y  $x_1 \approx 0,55$ ). Estos errores se aprecian,





**Figura A.17.** Resultados del test de consistencia para THF+2-butanol a 101.3 kPa de **González y col. (1994)**. (a) Representación  $T, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$  (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi \neq p$  (○) Residuo  $\hat{\psi}_j$  (♦) Datos experimentales  $\zeta_{1,j}$ ; (◇) Residuo  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test

tanto en la curva  $T=T(x_1)$  como en la  $T=T(y_1)$ , lo que produce buenos resultados en la *forma-diferencial* del test de consistencia, **Figura A.17cd**. Dicho método solo rechaza dos de los datos debido a que son claramente incoherentes con el resto de la función  $\zeta_{1,\text{exp}}$ . Esto sugiere que la causa de la inconsistencia sea un error en la medida de temperatura que, según indican los autores se trata de un termómetro de mercurio, o también causado por un fallo puntual en la circulación de las fases en ebulómetro empleado. Estos errores no son percibidos por el test de Fredenslund ni por el directo de Van Ness, principalmente porque: 1) El primero solo verifica la relación  $y_1=y_1(x_1)$ , que no es errónea en este caso y 2) ambos tienden a dar sistemáticamente resultados positivos en soluciones con valores de los coeficientes de actividad cercanos a uno. El test de Kojima si detecta el error, ya que los debidos a la temperatura tiene influencia sobre la coherencia entre las  $\gamma_i$  y  $g^E/RT$ . El test de Wisniak, que en general es poco

exigente con la calidad de los datos, falla en esta ocasión debido a que su resolución requiere de la evaluación en la correlación de un ajuste numérico (no termodinámico) de la función  $T=T(x_1)$ , y que aquí no resulta adecuado. Por tanto, este sistema no puede considerarse consistente como se justifica con el test propuesto.

Resumiendo, la labor realizada por los grupos de la UVA, el conjunto de los sistemas evaluados (salvo algunas excepciones) presenta unos parámetros de consistencia muy elevados, que se interpreta como consecuencia de un trabajo de experimentación muy bien realizado.

#### **A.6. Equilibrios líquido-vapor publicados por investigadores de la Universidad de Zaragoza (UZA)**

La mayor parte de los sistemas publicados por la Universidad de Zaragoza, corresponden a ELV de binarias con compuestos volátiles, medidos isobárica e isotérmicamente. Se han encontrado 3 trabajos para binarias con un compuesto no volátil (líquido iónico) y diez con datos de ternarias. El primer artículo encontrado sobre equilibrio de fases producido por investigadores de la UZA se publicó en 1984 (**Azipazu y col., 1984**), realizado en el Departamento de Química-Física. Se enmarca en una línea de de ELV de soluciones con compuestos halogenados, siendo una línea muy productiva para el colectivo mencionado que se continúa con otros trabajos recientes (**Victor y col., 2016**). El trabajo de **Azipazu y col. (1984)** recoge datos de soluciones de tetraclorometano con cuatro dicloroalcanos (diclorometano, 1,2-dicloroetano, 1,3-dicloropropano, 1,4-dicloro-butano), medidos isotérmicamente por destilación a 303.15 K. Otros son de **Royo y Gutierrez (1985)**, **Muñoz y col. (1987)**, este último con la participación del prof. H.V. Kehiaian.

En los años siguientes, las publicaciones encontradas continúan los estudios de con derivados halogenados, incluyendo compuestos aromáticos y otros hidrocarburos cíclicos en sus investigaciones, **Muñoz y col. (1991)**. A partir de 1994 se encuentran en las publicaciones de este colectivo, datos de ELV medidos isobáricamente, **Artigas et al. (1994)**. Estos datos se determinan en un equipo de la firma Labodest. En cuanto a la línea de investigación, los artículos incluyen soluciones de alcoholes con hidrocarburos halogenados. Al año siguiente se encuentra un trabajo (**Artal y col., 1995**) enmarcado en una línea de trabajo dedicada a las disoluciones de compuestos nitrogenados y alcanos.

Otra de las líneas de trabajo del grupo que recogen mayor número de publicaciones, es la de estudios de ELV de soluciones de éteres con alcoholes. El primer trabajo encontrado (**Garriga et al., 1997**), muestra datos isotérmicos de soluciones de éter dipropílico con alcoholes de cadena larga. Esta línea de trabajo se amplía más tarde, con la inclusión de éteres cíclicos (por ejemplo, **Gascon et al., 2001**). Más recientemente, aparecen en **García-Mardones (2010)**, datos de ELV de soluciones de líquidos iónicos derivados de la piridina en diferentes solventes.

En **Torcal y col. (2010)** se estudia el ELV de la binaria 1,8-cineol con 1-propanol, en una línea de trabajo de soluciones de aceites esenciales en alcoholes. En dicho trabajo se miden los ELV iso-*p*, a varias presiones, utilizando un ebulómetro comercial (Pilodist VLE-100 de Fischer). Los siguientes trabajos encontrados en la temática del ELV son una continuidad de este último, variando los aceites esenciales (1,8-cineol y +linalool) y empleando diferentes alcoholes (desde el metanol a 1-butanol).

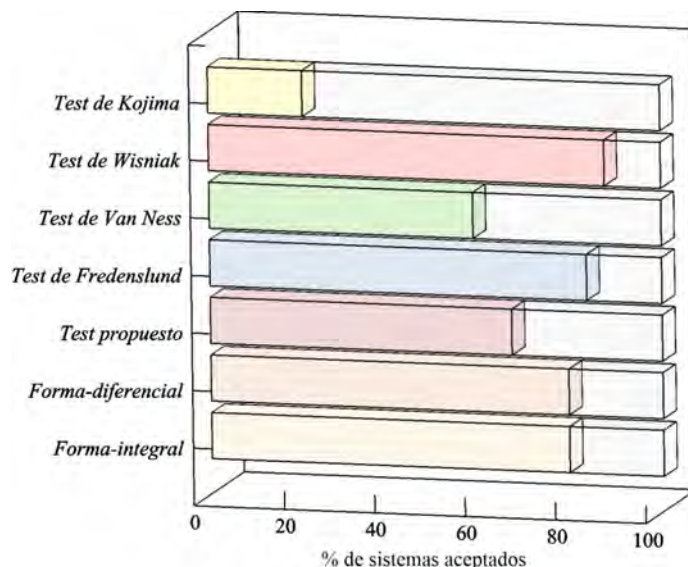
#### ***A.6.1. Análisis crítico de la consistencia termodinámica de datos publicados por investigadores de la Universidad de Zaragoza***

La **Figura A.19** muestra un esquema con la valoración de resultados de consistencia obtenidos al evaluar una muestra de once referencias (**Azpiazu y col. 1984; Artigas y col., 1994; Artigas y col., 1997; Rodriguez y col., 2000; Giner y col., 2005; Guerrero y col., 2010; Antón y col., 2014; Martinez-Baños y col., 2015; Antón y col., 2016; Torcal y col., 2016; García-Barrio y col., 2013**) del personal de la UZA.

De entre todos los test utilizados, el de Wisniak es el que verifica mayor número de sistemas (87.5%), seguido del test de Fredenslund (83%) y el test propuesto (66%).

La *forma diferencial* del test propuesto muestra un valor igual a la *forma integral* (79%) si bien coinciden en los diagnósticos en el 75% de los casos). El test directo de Van Ness rechaza un 67% del total de sistemas, mientras que el test de Kojima es mucho más restrictivo (28%). Estos resultados indican que, en general, los datos publicados por colectivo que se estudia presentan una consistencia elevada, por encima de los resultados promedio de verificación (**Fernandez y col., 2017**). Esto es meritorio dada la dificultad que entraña los compuestos con los que trabajan en dicha Universidad, algunos de difícil manipulación. Añaden dificultad adicional los comportamientos poco habituales en algunas de las soluciones y los bajos intervalos de

presión en los que se trabaja en varios de los artículos. Esto es especialmente importante, ya que pequeños errores en las ecuaciones de presión de vapor pueden producir grandes errores en los ELV.

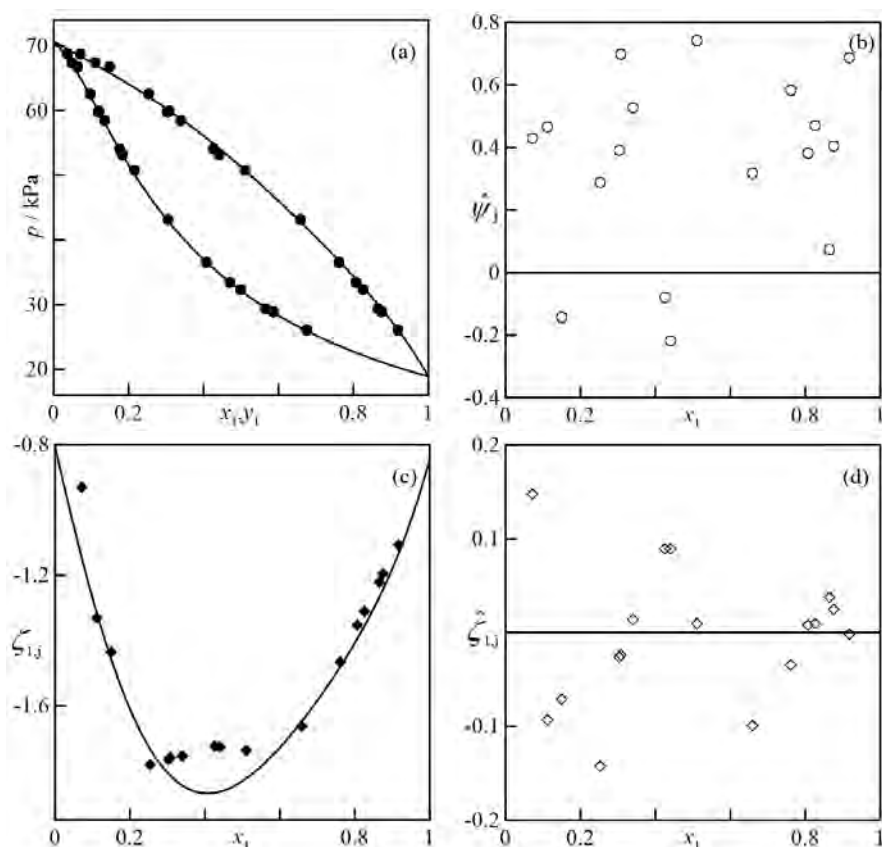


**Figura A.19.** Valoración porcentual de la consistencia de ELV publicados por investigadores de la UZA

Los resultados obtenidos para la *forma integral* del test propuesto indican que, en general, los datos experimentales no presentan errores graves en la relación  $T=T(x_1)$ . Esto ratifica el funcionamiento de los equipos utilizados por el grupo de investigación. La *forma-diferencial* del test, con resultados algo inferiores, indica ciertos problemas en la medición de composiciones. No obstante, dichos errores no son preocupantes, ya que el índice de rechazo es incluso inferior al promedio para esta *forma* del test y, probablemente, se relaciona con el procedimiento de captura de la muestra de la fase vapor. Un ejemplo de sistema rechazado por la forma diferencial del test propuesto se analiza detalladamente a continuación. En la **Figura A.20** se representan los datos del sistema  $\text{CCl}_4$ +1,2-dicloroetano de **Azpiazu y col. (1984)**, donde se aprecia que los valores puntuales de la función  $\zeta_1$  presentan un comportamiento anómalo, en este caso en la región central del diagrama,  $0.25 < x_1 < 0.7$ .

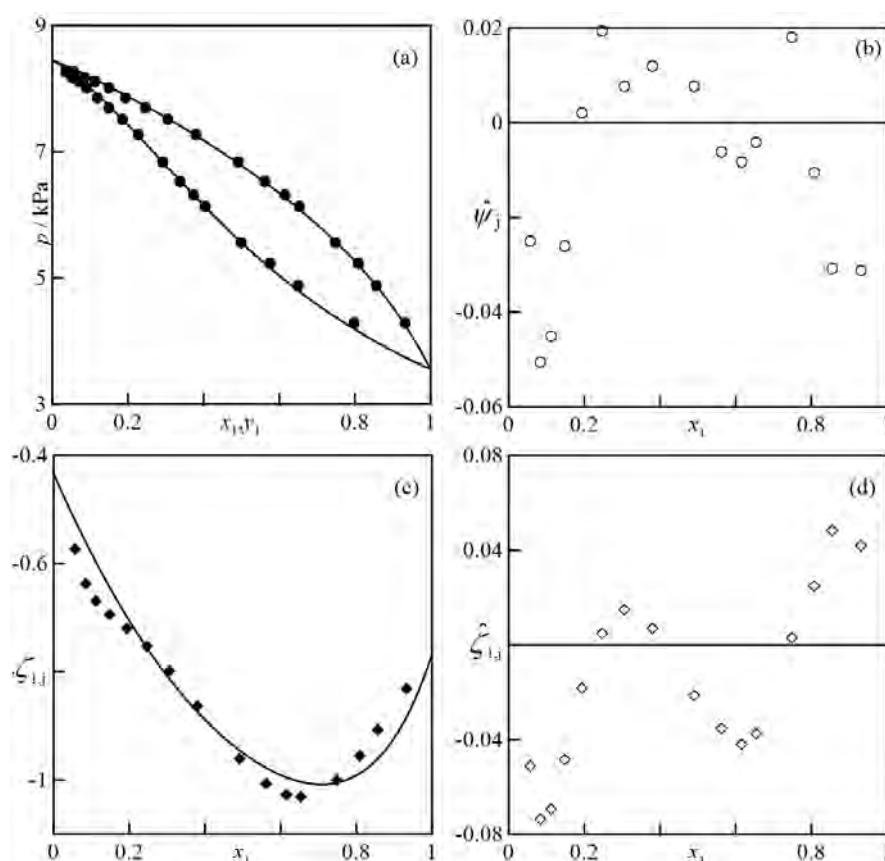
El caso anterior, con el error del test diferencial en la zona intermedia del diagrama no es el más habitual, ya que son frecuentes en los extremos del intervalo. La **Figura A.21**, donde se muestran los datos del sistema heptano+1-clorobutano, resulta un ejemplo adecuado de éste fenómeno. La *forma-integral* del test, **Figura A.21ab**





**Figura A.20.** Resultados del test de consistencia para  $\text{CCl}_4$ +1,2-dicloroetano a 303 K de Azpiazu y col. (1984). (a) Representación  $p, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$ . (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\hat{\psi}=p$  (○) Residuo  $\hat{\psi}_j$  (◆) Datos experimentales  $\zeta_{1,j}$  (◇) Residuo  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test

valida todos los datos experimentales; sin embargo, la *forma-diferencial*, **Figura A.21cd**, rechaza los datos situados en los extremos de composición ( $x_1 < 0.2$ ,  $x_1 > 0.75$ ). A pesar de ello, el test propuesto valida esta serie de datos. Los dos trabajos mencionados son, con la excepción de los detalles comentados, un ejemplo adecuado de la trayectoria del grupo, pues pertenecen a su primer y último artículo (a fecha de elaboración de este documento). Al contrario que en el primero de los sistemas, en el segundo, los errores de la *forma-diferencial* del test propuesto son lo suficientemente pequeños como para validar la serie de datos. En cuanto a los resultados de los otros test de consistencia, no sorprende el elevado índice de verificación del test de Fredenslund, ya que es utilizado por muchos autores como referente. El test directo de Van Ness presenta un alto índice de validación, coincidiendo con el de Fredenslund en el 78% de los casos y algo menos



**Figura 4.21.** Resultados del test de consistencia de heptano+1-clorobutano a 288.15 K de **Antón y col. (2014)**. (a) Representación  $p, x_1, y_1$ . (b) Residuo de la *forma-integral* (c) Representación de  $x_1, \zeta_1$ . (d) Residuo de la *forma-diferencial* (●) Datos experimentales,  $\psi=p$  (○) Residuo  $\hat{\psi}_j$  (◆) Datos experimentales  $\zeta_{1,j}$ , (◇) Residuo  $\hat{\zeta}_{1,j}$ ; (—) Resultados del test.

con el propuesto. El bajo índice de verificación del test de Kojima tampoco es inesperado, ya que el test de dilución infinita, en general, resulta rígido y poco permisivo. No obstante, la cifra especialmente baja puede estar relacionada con los problemas en la medición de la fase vapor, que se deducen de la forma diferencial del test propuesto. El test de Wisniak verifica todos los sistemas con el valor límite de  $D < 3$ .

#### A.7. Comentarios finales sobre la aplicación realizada

En este capítulo se ha presentado un breve análisis de la aportación española al campo de la termodinámica del equilibrio entre fases, con énfasis especial en el equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios conformado por compuestos volátiles. Se trata de valorar la calidad de dichas contribuciones, utilizando un nuevo método/test de consistencia termodinámica, como resultado de la investigación realizada para la elaboración de la Tesis Doctoral del autor de esta Memoria. Adicionalmente a este

método se utilizan otros conocidos en el campo de la Termodinámica del equilibrio para avalar y comparar los resultados del método presentado.

En este análisis se ha comprobado que la contribución española en el citado campo no es *anecdótica* sino que puede calificarse de *relevante* y ha tenido un buen impacto en el desarrollo de dicho campo científico-técnico. El volumen de publicaciones coloca a nuestro país como uno de los más productivos, con cifras cercanas a otros con mucho mayor potencial de producción científica, como China. La calidad de los datos publicados también ha probado ser globalmente excelente, superando de forma satisfactoria un análisis complejo, conformado por la aplicación de numerosos test de consistencia. Además, los resultados obtenidos con los diferentes métodos permiten secundar las observaciones realizada en el *artículo 6* respecto al test propuesto, objeto principal de esta investigación. La metodología desarrollada es práctica y rigurosa, mostrando índices de rechazo situados en una posición intermedia entre los de los test más utilizados (Wisniak, Fredenslund, Van Ness) y el más restrictivo (Kojima). Estas observaciones permiten nuevamente, afirmar la idoneidad del método propuesto para ser utilizado como herramienta exclusiva en la valoración de datos de equilibrio de fases.

## A.8. Referencias mencionadas en este anexo

### *Literatura de la Universidad Complutense de Madrid*

- Aguado, J.; Romero, M.; Rodríguez, A.; Ferrer, J.; Marugan, L. 1996a. Isobaric vapor-liquid equilibria at 6.67 kPa for 1-octene+2-butyl propanoate. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 440-442.
- Aguado, J.; Romero, M.; Rodríguez, A.; Ferrer, J.; Marugan, L. 1996b. Isobaric vapor-liquid equilibria at 6.67 kPa for 1-octene+propenoic acid and 2-butyl propenoate + propenoic acid. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 1375-1378.
- Camacho, J.; Diez, E.; Diaz, I.; Ovejero, G. 2012. Vapor-liquid equilibrium at p/kpa = 101.3 of the binary mixtures of ethenyl acetate with methanol and butan-1-ol. *J. Chem. Eng. Data.* 57, 3198-3202.
- Compostizo, A.; Crespo, A.; Rubio, R. 2009. Isothermal vapor-liquid equilibrium of binary mixtures containing 1-chlorobutane, ethanol, or acetonitrile. *J. Chem. Eng. Data.* 54, 613-618.
- Diaz Peña, M.; Crespo, A.; Compositzo, A. 1978a. Isothermal liquid-vapor equilibriums. 1. The binary systems formed by toluene + methyl ethyl ketone, +methyl propyl ketone, and +methyl isobutyl ketone. *J. Chem. Thermodyn.* 10, 337-341.
- Diaz Peña, M.; Crespo, A.; Compositzo, A. 1978b. Isothermal liquid-vapor equilibriums. 2. The binary systems formed by benzene+acetone, +methyl ethyl ketone, +methyl propyl ketone, and +methyl isobutyl ketone. *J. Chem. Thermodyn.* 10, 1101-1106.
- Diaz Peña, M.; Crespo, A.; Compostizo, A.; Escudero, I. 1980. Liquid-vapor equilibrium in binary systems formed by methylcyclohexane with chlorobenzene, fluorobenzene, and thiophene. *J. Chem. Eng. Data.* 25, 17-21.
- Diaz Peña, M.; Crespo, A.; Compostizo, A.; Escudero, I. 1981. Isothermal ( $p,x,y$ )

relations and activity coefficients for benzene+chlorobenzene, +fluorobenzene, and + thiophene at 348.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 13, 869-873.

- **González, E.; Navarro, P.; Larriba, M.; García, J.; Rodríguez, F. 2016.** A comparative study of pure ionic liquids and their mixtures as potential mass agents in the separation of hydrocarbons. *J. Mol. Liq.* 222, 118-124.
- **Lorenzo, D.; Santos, A.; Romero, A. 2015.** Vapor-liquid equilibria of cyclohexanone + 2-cyclohexen-1-one and cyclohexanol + 2-cyclohexen-1-one, validated in a packed column distillation. *J. Chem. Eng. Data.* 60, 2818-2826.
- **Navarro, P.; Larriba, M.; Garcia, J.; Gonzalez, E.; Rodriguez, F. 2015.** Vapor-liquid equilibria of {n-heptane+toluene+[emim][DCA]} system by headspace gas chromatography. *Fluid Phase Equilib.* 387, 209-216.
- **Ovejero, G.; Romero, M.D.; Diez, E.; Lopes, T.; Diaz, I. 2007.** Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for the Binary Systems 1-Pentanol+Cyclohexane and 1-Pentanol+n-Hexane at Low Alcohol Compositions. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 1984-1987.
- **Ovejero, G.; Romero, M.D.; Diez, E.; Lopes, T.; Diaz, I. 2008.** Evaluation of (vapor + liquid) equilibria for the binary systems (1-octanol+cyclohexane) and (1-octanol+n-hexane), at low alcohol compositions. *J. Chem. Thermodyn.* 40, 1617-1620.
- **Rubio, R. G.; Renuncio, J.A.R.; Diaz Peña, M. 1982a.** Vapor-liquid equilibria for n-tetradecane-benzene mixtures at 25 and 50°C. *J. Sol. Chemistry.* 11, 823-830.
- **Rubio, R. G.; Renuncio, J.A.R.; Diaz Peña, M. 1982b.** Vapor-liquid equilibrium measurements on benzene+n-decane systems at 298.15 and 323.15 K. *Int. J. Thermophys.* 3, 325-334.

### *Literatura de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria*

- **Blanco, A. M.; Ortega, J. 1996.** Experimental study of miscibility, density and isobaric vapor-liquid equilibrium values for mixtures of methanol in hydrocarbons (C5, C6). *Fluid Phase Equilib.* 122, 207-222.
- **Fernández, L.; Ortega, J.; Pérez, E.; Toledo, F.; Canosa, J. 2013.** Multiproperty correlation of experimental data of the binaries propyl ethanoate+alkanes (pentane to decane). New experimental information for vapor-liquid equilibrium and mixing properties. *J. Chem. Eng. Data.* 58, 686-706.
- **Galván, S.; Ortega, J.; Susial, P.; Peña, J. 1994.** Isobaric vapor-liquid equilibria for propyl methanoate+(n-alkanes, C7, C8, C9) or n-alkanols (C2, C3, C4). *J. Chem. Eng. Japan.* 27, 529-534.
- **Hernández, P.; Ortega, J. 1995.** Vapor-liquid equilibria and densities for ethyl ester (ethanoate to butanoate) and alkan-2-ol (C3-C4) at 101.32 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 42, 1090-1100.
- **Ortega, J. Espiau, F.; Tojo, J.; Canosa, J.; Rodríguez, A. 2003.** Isobaric vapor-liquid equilibria and excess properties for the binary systems of methyl esters + heptane. *J. Chem. Eng. Data.* 48, 1183-1190.
- **Ortega, J.; Espiau, F.; Vreekamp, R.; Tojo, J. 2007b.** Modeling and experimental evaluation of thermodynamic properties for binary mixtures of dialkylcarbonate and alkanes using a parametric model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 7353-7366.
- **Ortega, J.; Gonzalez, C.; Peña, J.; Galván, S. 2000.** Thermodynamic study on binary mixtures of propyl ethanoate and an alkan-1-ol (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>). Isobaric vapor-liquid equilibria and excess properties. *Fluid Phase Equilib.* 170, 87-111.
- **Ortega, J.; Peña, J. 1994.** Vapor-liquid equilibria of methyl or ethyl acetate with 1-chloropentane or 1-chlorohexane at 101.32 kPa pressure. *J. Chem. Eng. Japan.* 27, 351-356.
- **Ortega, J.; Peña, J.; De Alfonso, C. 1986.** Isobaric vapor-liquid equilibria of ethyl acetate+ethanol mixtures at 760±0.5 mmHg. *J. Chem. Eng. Data.* 31, 339-342.
- **Ortega, J.; Sabater, G.; de la Nuez, I.; Quintana, J.; Wisniak, J. 2007a.** Isobaric vapor-liquid equilibrium data and excess properties of binary systems comprised of alkyl



methanoates+hexane. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 215-225.

- **Ortega, J.; Susial, P. 1990.** VLE at 114.66 and 127.99 kPa for the systems methyl acetate+ethanol and methyl acetate+propan-1-ol. Measurements and prediction. *J. Chem. Eng. Japan.* 23, 621-626.
- **Pérez, E.; Ortega, J.; Fernández, L.; Wisniak, J.; Canosa, J. 2016.** Contributions to the modeling and behavior of solutions containing ethanoates and hydrocarbons. New experimental data for binaries of butyl ester with alkanes (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>). *Fluid Phase Equilib.* 412, 79-93.
- **Susial, P.; Ortega, J.; de Alfonso, C.; Alonso, C. 1989.** Vapor-liquid equilibrium measurment for methyl propanoate-ethanol and methyl propanate-propan-1-ol at 101.32 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 34, 247-250.

### *Literatura de la Universidad de Valencia*

- **Aucejo, A.; Burguet, M.C.; Muñoz, R.; Vazquez, M. 1993.** Isobaric vapor-liquid equilibria for cyclohexanone+3-methylcyclohexanone or 4-methylcyclohexanone systems at 4.00 and 26.66 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 38, 379-382.
- **Aucejo, A.; Burguet, M.C.; Monton, J. B.; Munoz, R.; Sanchotello, M.; Vazquez, M. I. 1994.** Isothermal vapor-liquid equilibria of 1-pentanol with 2-methyl-1-butanol, 2-methyl-2-butanol, and 3-methyl-2-butanol. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 578-580.
- **Aucejo, A.; Monton, J. B.; Munoz, R.; Wisniak, J. 1996.** Double azeotropy in the benzene + hexafluorobenzene system. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 21-24.
- **Burguet, C. M.; Monton, J. B.; Munoz, R.; Wisniak, J.; Segura, H. 1996.** Polyazeotropy in associating systems: the 2-methylpropyl ethanoate + ethanoic acid system. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 1191-1195.
- **Burguet, M.C.; Monton, J. B.; Sanchotello, M.; Vazquez, M. I. 1993.** Vapor-liquid equilibria of cyclohexanone + cyclohexanol and cyclohexanone + 2-methylcyclohexanone systems at 4.00 and 26.66 kPa. *J. Chem. Eng. Data* (1993), 38, 328-31.
- **Dejoz, A.; Burguet, M.C.; Munoz, R.; Sanchotello, M. 1995.** Isobaric vapor-liquid equilibria of tetrachloroethylene with 1-butanol and 2-butanol at 6 and 20 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 290-292.
- **Dejoz, A.; Gonzalez-Alfaro, V.; Miguel, P. J.; Vazquez, M. I. 1996.** Isobaric vapor-liquid equilibria for binary systems composed of octane, decane, and dodecane at 20 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 41, 93-96.
- **Gabaldon, C.; Marzal, P.; Monton, J. B. 1995.** Vapor-liquid equilibria of the 1-butanol + o-chlorophenol system. effects of association in the vapor phase. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 190-193.
- **Lladosa, E.; Monton, J. B.; Burguet, M. C.; Munoz, R. 2008.** Phase equilibrium for the esterification reaction of acetic acid + butan-1-ol at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 108-115.
- **Llopis, F. J.; Monton, J. B. 1994a.** Isobaric vapor-liquid equilibria of p-xylene + o-xylene and m-xylene + o-xylene systems at 6.66 and 26.66 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 53-55.
- **Llopis, F. J.; Monton, J. B. 1994b.** Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary systems composed of 1,4-dimethylbenzene, 1,3-dimethylbenzene, and 1,2-dimethylbenzene at 6.66 and 26.66 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 643-646.
- **Loras, S.; Aucejo, A.; Montón, J.; Wisniak, J.; Segura, H. 2001.** Polyazeotropic behavior in the binary system 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentane + oxalane. *J. Chem. Eng. Data.* 46, 1351-1356.
- **Marzal, P.; Gabaldon, C.; Seco, A.; Monton, J. B. 1995.** Isobaric vapor-liquid equilibria of 1-butanol + n,n-dimethylformamide and 1-pentanol + n,n-dimethylformamide systems at 50.00 and 100.00 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 589-592.
- **Montón, J. B.; Llopis, F. J. 1994.** Isobaric vapor-liquid equilibria of ethylbenzene + m-xylene and ethylbenzene + o-xylene systems at 6.66 and 26.66 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 50-52.

- Muñoz, R.; Monton, J. B.; Burguet, M. C.; de la Torre, J. 2005. Vapor-liquid equilibria in the ternary system isobutyl alcohol + isobutyl acetate+butyl propionate and the binary systems isobutyl alcohol+butyl propionate, isobutyl acetate+butyl propionate at 101.3kPa. *Fluid Phase Equilib.* 238, 65-71.
- Novella, E. C.; Tarraso, J. M. 1952a. Modified distillation of binary liquid mixtures. I. Experimental technique for the determination of vapor-liquid equilibrium. *Anal. Real Soc. Esp. Fís. Quím.* 48B, 397-408.
- Novella, E. C.; Tarraso, J. M. 1952b. Modified distillation of binary liquid mixtures. II. Salt effect in the vapor-liquid equilibrium of the ethanol-water system. (Ethanol-water saturated with potassium acetate and cupric chloride). *Anal. Real Soc. Esp. Fís. Quím.* 48B, 441-448.
- Orchilles, A. V.; Miguel, P. J.; Vercher, E.; Martinez-Andreu, A. 2007. Isobaric vapor-liquid equilibria for methyl acetate + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 52, 915-920.
- Pla-Franco, J.; Lladosa, E.; Loras, S.; Monton, J. B. 2013. Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilib.* 341, 54-60.
- Pla-Franco, J.; Lladosa, E.; Loras, S.; Monton, J. B. 2015. Approach to the 1-propanol dehydration using an extractive distillation process with ethylene glycol. *Chem. Eng. Process.* 91, 121-129.
- Vercher, E.; Munoz, R.; Martinez-Andreu, A. 1991. Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the ethanol-water-potassium acetate and ethanol-water-(potassium acetate/sodium acetate) systems. *J. Chem. Eng. Data.* 36, 274-277.

#### *Literatura de la Universidad de Valladolid*

- Alonso, C.; Segovia, J. J.; Chamorro, C. R.; Villamañan, M. A. 2006. Experimental investigation of the vapour-liquid equilibrium of binary and ternary mixtures containing dibutyl ether (DBE), cyclohexane and toluene at 313.15K. *Fluid Phase Equilib.* 245, 57-62.
- Benito, G. G.; Carton, A.; Uruena, M. A. 1994. Vapor-liquid equilibria for the mixtures dibutyl ether + 2-butanol and + propyl acetate at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 249-250.
- Chamorro, C. R.; Segovia, J. J.; Martín, M. C.; Villamañan, M. A. 2001a. Vapor-liquid equilibrium of octane-enhancing additives in gasolines 1. Total pressure data and gE for binary and ternary mixtures containing di-isopropyl ether (DIPE), n-heptane and benzene at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 182, 229-239.
- Chamorro, C. R.; Segovia, J. J.; Martín, M. C.; Villamañan, M. A. 2001b. Thermodynamics of octane-enhancing additives in gasolines: vapor-liquid equilibrium of binary and ternary mixtures containing di-isopropyl ether or heptane and 1-hexene + cyclohexane at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 46, 1574-1579.
- Cocero, M. J.; Mato, F.; García, I.; Cobos, J. C.; Kehiaian, H. V. 1989a. Thermodynamics of binary mixtures containing organic carbonates. 2. Isothermal vapor-liquid equilibria for dimethyl carbonate + cyclohexane + benzene, or + tetrachloromethane. *J. Chem. Eng. Data.* 34, 73-76.
- Cocero, M. J.; Mato, F.; García, I.; Cobos, J. C. 1989b. Thermodynamics of binary mixtures containing organic carbonates. 3. Isothermal vapor-liquid equilibria for diethyl carbonate+cyclohexane, +benzene, or +tetrachloromethane. *J. Chem. Eng. Data.* 34, 443-445.
- Gonzalez, G.; Carton, A. 1992. Vapor-liquid equilibrium data for the binary systems formed by diisopropyl ether with ethanol, n-propanol and ethyl, isopropyl and propyl acetates. *Rev. Roum. Chim.* 37, 973-978.
- Lozano, L. M.; Montero, E. A.; Martín, M. C.; Villamañan, M. A. 1995. Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing methyl tert-butyl ether (MTBE) and/or substitution hydrocarbons at 298.15 K and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 110, 219-230.
- Lozano, L. M.; Montero, E. A.; Martín, M. C.; Villamañan, M. A. 1997. Isothermal vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing methyl tert-butyl ether (MTBE) and/or

- substituted hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib.* 133, 155-162.
- **Martin, M. C.; Cocero, M. J.; Mato, F. 1991.** Vapor-liquid equilibrium data at 25°C for six binary systems containing methyl acetate or methanol, with dichloromethane, chloroform, or 1,2-trans-dichloroethylene. *J. Sol. Chem.* 20, 87-95.
  - **Martin, M. C.; Cocero, M. J.; Mato, F. 1992.** Vapor-liquid equilibrium data, at 298.15 K, for six binary systems containing methyl acetate or methanol, with acetonitrile, nitromethane or nitroethane. *Fluid Phase Equilib.* 74, 243-252.
  - **Martin, M. C.; Cocero, M. J.; Mato, R. B. 1994a.** Vapor-liquid equilibrium data at 298.15 K for binary systems containing methyl acetate or methanol with 2-methoxyethanol or 2-ethoxyethanol. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 535-537.
  - **Martin, M. C.; Cocero, M. J.; Mato, F. 1994b.** Salt effect on the vapor-liquid equilibrium of methyl acetate + methanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 538-540.
  - **Martin, M. C.; Mato, R. B. 1995.** Isobaric vapor-liquid equilibrium for methyl acetate + methanol + water at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 326-327.
  - **Mato, F. A.; Berro, C. 1991.** Vapor-liquid equilibria and excess volumes for binary systems of methyl tert-butyl ether (MTBE) with trans-1,2-dichloroethylene and acetonitrile. *J. Chem. Eng. Data.* 36, 262-264.
  - **Mato, F.; Cabezas, J. L.; Coca, J. 1973.** Isobaric liquid-vapor equilibrium and heat of mixing. Acetonitrile-acetic acid ester systems. *Anal. Quim.* 69, 123-128.
  - **Mato, F.; Gonzalez, G. 1985.** Vapor-liquid equilibria of binary mixtures of nitriles and alcohols. I. *Anal. Quim., A: Quim. Fis. Ing. Quim.* 81, 116-120.
  - **Mato, F.; Gonzalez, G.; Arroyo, F. J. 1989.** Vapor-liquid equilibria at 760 mm mercury in the binary systems cyclohexene-1,2-dichloroethane and cyclohexane-1,2-dichloroethane. *J. Chem. Eng. Data.* 34, 179-182.
  - **Mato, F.; Izquierdo, L. 1977.** Study of the separation of acetonitrile from aqueous mixtures by solvent extraction. *Acta Cien. Comp.* 14, 255-272.
  - **Moreau, A.; Segovia, J. J.; Villamañan, M. A.; Martín, M. C. 2015.** Vapour-liquid equilibria of the ternary mixture (1-pentanol + 2,2,4-trimethylpentane + heptane) and the binary mixture (2,2,4-trimethylpentane + heptane) at  $T = 313.15$  K for the characterization of second generation biofuels. *Fluid Phase Equilib.* 405, 101-106.
  - **Moreau, A.; Segovia, J. J.; Bermejo, M. D.; Martín, M. C. 2016.** Characterizing second generation biofuels: Excess enthalpies and vapour-liquid equilibria of the binary mixtures containing 1-pentanol or 2-pentanol and n-hexane. *Fluid Phase Equilib.* 425, 177-182.
  - **Segovia, J. J.; Martín, M. C.; Chamorro, C. R.; Villamañan, M. A. 1997.** Excess thermodynamic functions for ternary systems containing fuel oxygenates and substitution hydrocarbons. 1. Total-pressure data and GE for methyl tert-butyl ether-benzene-cyclohexane at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 133, 163-172.
  - **Segovia, J. J.; Martín, M. C.; Chamorro, C. R.; Villamañan, M. A. 1999.** Excess thermodynamic properties of binary and ternary mixtures containing methyl 1,1-dimethylethyl ether (MTBE), n-heptane, and methanol at  $T = 313.15$  K. *J. Chem. Thermodyn.*, 31, 1231-1246.
  - **Velasco, E.; Cocero, M. J.; Mato, F. 1990.** Salt effect on vapor-liquid equilibrium of methyl tert-butyl ether + methanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 35, 21-23.

### *Literatura del a Universidad de Zaragoza*

- **Anton, V.; Lopez, M. C.; Giner, B.; Lafuente, C. 2014.** Phase equilibrium of binary mixtures of n-hexane+branched chlorobutanes: experimental results and group contribution predictions. *J. Chem. Eng. Data.* 59, 3017-30274.
- **Anton, V.; Martín, S.; Lafuente, C.; Gascón, I. 2016.** Experimental and predicted vapour-liquid equilibrium of the binary mixtures n-heptane+chlorobutane isomers. *Fluid Phase Equilib.* 409, 72-77.
- **Artal, M.; Muñoz, J.; Marras, G.; Velasco, I.; Otin, S. 1995.** Isothermal vapor-liquid

- equilibria and excess volumes of propanenitrile or butanenitrile + heptane or + benzene mixtures. *J. Chem. Eng. Data.* 40, 1154-1157.
- Artigas, H.; Lafuente, C.; Lopez, M. C.; Royo, F. M.; Urieta, J. S. 1994. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary mixtures of 1-chlorobutane with isomeric butanols at 40.0 and 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 39, 729-732.
  - Artigas, H.; Lafuente, C.; Cea, P.; Royo, F. M.; Urieta, J. S. 1994. Vapor-liquid equilibria for the binary systems of 1-butanol with some halohydrocarbons at 40.0 and 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 42, 132-136.
  - Azpiazu, Y.; Royo, F.; Gutierrez, C. 1984. Vapor pressures of (tetrachloromethane + a,w-dichloroalkane). *J. Chem. Thermodyn.* 16, 561-565.
  - García-Mardones, M.; Barros, A.; Bandrés, I.; Artigas, H.; Lafuente, H. 2012. Thermodynamic properties of binary mixtures combining two pyridinium-based ionic liquids and two alkanols. *J. Chem. Thermodyn.* 51, 17-24.
  - García-Mardones, M.; Perez-Gregorio, V.; Guerrero, H.; Bandrés, I.; Lafuente, C. 2010. Thermodynamic study of binary mixtures containing 1-butylpyridinium tetrafluoroborate and methanol, or ethanol. *J. Chem. Thermodyn.* 42, 1500-1505.
  - Garriga, R.; Sanchez, F.; Perez, P.; Gracia, M. 1997. Isothermal vapor-liquid equilibrium at eight temperatures and excess functions at 298.15 K of dipropylether with 1-propanol or 2-propanol. *Fluid Phase Equilib.* 138, 131-144.
  - Giner, B.; Lopez, M. C.; Cea, P.; Lafuente, C.; Royo, F. M. Study of tetrahydropyran-chlorobutane VLE using the  $\gamma$ - $\phi$  and  $\phi$ - $\phi$  approaches. *Fluid Phase Equilib.* 232, 50-56.
  - Guerrero, H.; Giner, I.; Artigas, H.; Lafuente, C.; Gascón, I. 2010. Isothermal vapor-liquid equilibrium of ternary mixtures containing 2-methyl-1-propanol or 2-methyl-2-propanol, n-hexane, and 1-chlorobutane at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 739-744.
  - Martínez-Baños, L.; Muñoz, J.; Ortín, S.; Artal, M. 2015. Vapour-liquid equilibrium at  $T=308.15$  K for binary systems: Dibromomethane+n-heptane, bromotrichloromethane+n-heptane, bromotrichloromethane+bromochloromethane and dibromomethane+ bromochloromethane. Experimental data and modelling. *Fluid Phase Equilib.* 395, 1-8.
  - Muñoz, J.; Berro, C.; Otín, S. 1991. *Int. DATA Ser., Selec. Data Mixtures*, A, 4, 277-284.
  - Muñoz, J.; Otín, S.; Valasco, I.; Gutierrez, C.; Kehiaian, H. 1987. Excess enthalpies of 1-iodoalkane+n-alkane mixtures. Measurement and analysis in terms of group contributions (DISQUAC). *Fluid Phase Equilib.* 38, 1-17.
  - Rodríguez, S.; Artigas, H.; Lafuente, C.; Mainar, A. M.; Royo F. M. 2000. Isobaric vapour-liquid equilibrium of binary mixtures of some cyclic ethers with chlorocyclohexane at 40.0 and 101.3 kPa. *Thermochim. Acta.* 362, 153-160.
  - Royo, F. M.; Gutierrez, C. 1985. Vapor pressure of (n-hexane + an a,w-dichloroalkane). *J. Chem. Thermodyn.* 17, 843-847.
  - Torcal, M.; García-Abarrio, S.; Pardo, J. I.; Mainar, A. M.; Urieta, J. S. 2010.  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$  measurements and isobaric vapor-liquid-equilibria of the 1,3,3-trimethyl-2-oxabicyclo[2,2,2]octane+propan-1-ol mixture: cubic and statistical associating fluid theory-based equation of state analysis. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 5932-594.
  - Torcal, M.; Langa, E.; Pardo, J. I.; Mainar, A. M.; Urieta, J. S. 2016. Isobaric VLE of the mixture {1,8-cineole + ethanol}. EOS analysis and COSMO-RS modeling. *J. Chem. Thermodyn.* 97, 88-92.



# **ANEXO B**

## **RELACIONES**

## **TERMODINÁMICAS**

*“Classical thermodynamics is the only physical theory of the universal content which I am convinced will never be overthrown”*

**Albert Einstein**



**B.1 Ecuación de Gibbs-Duhem**

Expresión general:

$$\sum_{i=1}^m x_i d\mu_i = \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_{p, x_1, \dots, x_{m-1}} dT + \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_{T, x_1, \dots, x_{m-1}} dp \quad (\text{B.1})$$

Aplicación a cantidades de exceso

$$\sum_{i=1}^m x_i d\gamma_i = \frac{v^E}{RT} dp - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (\text{B.2})$$

**B.2. Modelos termodinámicos para los coeficientes de actividad****B.2.1. Equilibrio líquido-vapor**

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^o} e^{\frac{(B_{ii} - v^l)(p - p_i^o) + y_j^2 p \delta_{12}}{RT}} \quad (\text{B.3})$$

(a) *Estimación del volumen molar del compuesto puro en saturación.*

$$v_i^l = \left( \frac{RT_c}{p_c} \right) z_{RA}^{[1 + (1 - T_r)^{2/7}]} \quad (\text{B.4})$$

(b) *Coeficientes de viral.*

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = \xi_T^0(T_r) + \omega \xi_T^1(T_r) + \xi_T^2(T_r) \quad (\text{B.5})$$

$$\xi_T^0(T_r) = 0,1445 - \frac{0,330}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (\text{B.6})$$

$$\xi_T^1(T_r) = 0,0637 - \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8} \quad (\text{B.7})$$

$$\xi_T^2(T_r) = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (\text{B.8})$$

**B.2.2. Equilibrio sólido-líquido.**

$$x_i \gamma_i^l = \exp \left[ \frac{\Delta h_{m,i}}{RT_{m,i}} \left( \frac{T - T_{m,i}}{T} \right) + \frac{\Delta c_{p,i}^{sl}}{R} \left( \ln \frac{T}{T_{m,i}} - \frac{T - T_{m,i}}{T} \right) + \int_{T_{mi}}^T \frac{1}{RT^2} \int_{T_{mi}}^T \int_{T_{mi}}^T \left( \frac{\partial \Delta c_{p,i}^{sl}}{\partial T} \right)_p dT dT dT \right] \quad (\text{B.9})$$

**B.2.3. Equilibrio líquido-líquido.**

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (\text{B.10})$$

**B.3. Estabilidad de fases**

Criterio de estabilidad, en base a la energía de mezclado

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta g}{\partial x^2}\right)_{p,T} > 0 \quad (\text{B.11})$$

Criterio de estabilidad aplicado a la cantidad de exceso

$$\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x^2}\right)_{p,T} + \frac{RT}{x_1 x_2} > 0 \quad (\text{B.12})$$

Criterio de estabilidad basado en los coeficientes de actividad

$$RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} + \frac{1}{x_1 x_2} \right) > 0 \quad (\text{B.13})$$

Generalización del criterio a sistemas multicomponentes.

$$H_g(p, T, x_1, \dots, x_n) = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial^2 \Delta g}{\partial x_1^2}\right)_{p,T,x_1 \dots x_n} & \dots & \left(\frac{\partial^2 \Delta g}{\partial x_n \partial x_1}\right)_{p,T,x_1 \dots x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial^2 \Delta g}{\partial x_1 \partial x_n}\right)_{p,T,x_1 \dots x_n} & \dots & \left(\frac{\partial^2 \Delta g}{\partial x_n^2}\right)_{p,T,x_1 \dots x_n} \end{bmatrix} \quad (\text{B.14})$$

**B.9. Literatura citada**

- **Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. 1975.** A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 14, 209-216.
- **Lewis, G. N.; Randall, M. 1961.** Thermodynamics. 2<sup>nd</sup> Edition. McGraw-Hill, New York.
- **Pitzer, K. S.; Curl, R. F. 1957.** The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. III. Empirical Equation for the Second Virial Coefficient<sup>1</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2369-2370.
- **Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomez, E. 1998.** Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 3<sup>rd</sup> edition, Prentice Hall, New Jersey.
- **Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. 1977.** Properties of gases and liquids. 4<sup>th</sup> edition. McGraw Hill, New York.
- **Spencer, C.; Danner, R 1972.** Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density. *J. Chem. Eng. Data.* 17, 236-241
- **Tsonopoulos, C.; J. H. Dymond, J. H.; A. M. Szafranski, A. M. 1989.** Second virial coefficients of normal alkanes, linear 1-alkanols, and their binaries. *Pure & Appl. Chem.* 61, 1387-1394.



# **ANEXO C**

## **NOMENCLATURA**

*“Science is organized knowledge”*

**Herbert Spencer**



## C.1. Nomenclatura

## Simbolos

$A$	Área calculada, según el test de áreas
$A, B, C$	Parámetros de la ecuación de Antoine
$a_{i_1 i_2 \dots i_p}$	Coefficientes particulares de influencia
$B_i$	Parámetros volumétricos
$B_{ii}$	Segundo coeficiente de virial del compuesto puro $i$
$B_{ij}$	Segundo coeficiente de virial de la mezcla $i$ - $j$
$C_{i,0}, C_{i,1}$	Parámetros de contribución ternaria del modelo utilizado
$c_w$	Factores de ponderación en las función objetivo (3.21- 3.23)
$c_p^E$	Capacidad térmica de exceso, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$D$	Parámetro de inconsistencia según el test de Wisniak
$D_{ab}$	Parámetro de los puntos a-b según el test de Wisniak-Tamir
$D_{max,ab}$	Valor máximo para el parámetro $D_{ab}$
$D_L$	Cantidad de líquido que contamina una muestra de la fase vapor (mol/mol)
$d_{j-k}$	Distancia entre la composición molar de los puntos $j$ - $k$
$E_v$	Cantidad de vapor que contamina una muestra de la fase líquida (mol/mol)
EGL	Equilibrio gas-líquido
EGS	Equilibrio gas-sólido
ELL	Equilibrio líquido-líquido
ELLV	Equilibrio líquido-líquido-vapor
ELV	Equilibrio líquido-vapor
ESL	Equilibrio sólido-líquido
$g$	Energía de Gibbs de una mezcla, $J \cdot mol^{-1}$
$g^E$	Energía de Gibbs de exceso de una disolución, $J \cdot mol^{-1}$
$g_{n,N}^E$	Energía de Gibbs de exceso de una solución de $n$ componentes con un orden de interacción $N$ of interaction, $J \cdot mol^{-1}$
$g_{k,l}^{(i-j)}$	Parámetros del modelo propuesto para la Energía de Gibbs de exceso
$H_g^n$	Matriz Hessiana de la energía de Gibbs de una disolución de $n$ componentes
$h^E$	Entalpía de exceso de una disolución, $J \cdot mol^{-1}$
$I_i$	Parámetro del test de Kojima para el componente $i$
$k^{ij}$	Parámetro característico de una binaria en el modelo propuesto
$m$	Número de datos experimentales en una serie

$N$	Máximo orden de interacción en una disolución
$n$	Número de componentes en una disolución
$OF$	Función objetivo
$p$	Presión, kPa
$p_i^o$	Presión de vapor del componente $i$ a cierta temperatura, kPa
$R$	Constante de los gases, $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$
$s^E$	Entropía de exceso de una disolución, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$s(w)$	Raíz del error cuadrático medio de la función $w$
$T$	Temperatura, K
$T_r$	Temperatura reducida
$T_i^o$	Temperatura de ebullición del componente $i$ a cierta presión, K
$v_i^o$	Volumen de líquido saturado del compuesto $i$ , $m^3 \cdot mol^{-1}$
$v^E$	Volumen de exceso de una disolución, $m^3 \cdot mol^{-1}$
$x_i$	Fracción molar del componente $i$ en fase líquida
$x_{i,m}$	Fracción molar del componente $i$ en fase líquida que produce el mínimo valor de la función $(\partial^2 g / \partial x^2)_{T,p}$ a cierta temperatura y presión
$\dot{x}_i$	Fracción molar de un experimento perturbada por cierto error experimental
$\hat{x}_i$	Fracción molar de un experimento no afectada por error experimental
$w$	Relación de composiciones en el test de Wisniak Función genérica
$y_i$	Fracción molar del componente $i$ en la fase vapor
$z_i$	Fracción activa del componente $i$

## Letras griegas

$\alpha$	Fase líquida genérica
$\Delta$	Incremento
$\delta$	Residual
$\delta_{ij}$	Relación de coeficientes de virial $\delta_{ij} = 2 B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$
$\varepsilon(w)$	Error en la función $w$
$\varepsilon_{\psi}^{M,0}$	Error teórico admisible en la función $\psi$
$\varepsilon_{\psi}^M$	Error admisible en la función $\psi$
$\varepsilon_{\zeta_i}^{M,0}$	Error teórico admisible en la función $\zeta_i$
$\varepsilon_{\zeta_i}^M$	Error admisible en la función $\zeta_i$



$\kappa_{\psi}$ , $\kappa_{\zeta_i}$	Factores de relajación del error $\zeta_i$
$\zeta_i$	Función de las relaciones entre composición en la <i>forma-diferencial</i> del test
$\delta\zeta$	Diferencia entre el valor experimental y calculado de $\zeta_i$
$\hat{\zeta}_{ij}$	Calidad de la función $\zeta_i$ para el punto j y el componente i
$\bar{\delta}\zeta_{ij}$	Valor medio de $\hat{\zeta}_{ij}$ para una serie de datos
$\Lambda$	Función potencial genérica
$\mu_i$	Potencial química del compuesto i
$\eta$	Número pseudoaleatorio
$\gamma_i$	Coefficiente de actividad del componente i
$\Phi_i$	Relación de coeficientes de fugacidad
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidad del componente i en la mezcla
$\phi_i^o$	Coefficiente de fugacidad del componente i puro
$\varphi_{\psi}$	Función de $\psi$ en la ecuación de Gibbs-Duhem
$\upsilon_i$	Función genérica de componente i en una propiedad de cierta disolución
$\psi$	Función principal del test. iso-p: $\psi=T$ .; iso-T: $\psi=p$
$\hat{\psi}_j$	Calidad de la función $\psi$ para el punto j.
$\bar{\delta}\psi$	Valor medio de $\hat{\psi}_j$ para una serie experimental

## Super/Subindices

+	Sección positiva
-	Sección negativa
a, b	Respectivo a los puntos a y b
LLE	Correspondiente a un equilibrio líquido-líquido
exp	Procedente de experimentación
cal	Calculado mediante cierta ecuación
o	Compuesto puro
L	Respecto a una fase líquida
NV	No volátil
V	Volátil
I	Fase líquida rica en el componente 1
II	Fase líquida rica en el componente 2